



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



HX HCQY A

Sp 1285.52



Harvard College Library

FROM

*Transferred from
Chemical Laboratory*

**TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY**

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

78. JAHRGANG (5. FOLGE. 11. JAHRGANG) 1907. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. E. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. —
DR. C. BRAHM IN CHARLOTTENBURG. — DR. O. BRILL IN LONDON. — DR. H. BUSCH
IN BERLIN. — PROF. DR. M. DITTRICH IN HEIDELBERG. — DR. DÜSTERBEHN IN
HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. A. FRANZ IN PANKOW B/BERLIN. —
DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. F. HAHN IN GÖTTINGEN. — PROF. J. HAZARD
IN LEIPZIG. — DR. A. HEIDUSCHKA IN MÜNCHEN. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTE-
BURG. — DR. F. HÖNIGSBERGER IN BERLIN. — DR. H. JOST IN BERLIN. — DR. R.
LEIMBACH IN KARLSRUHE. — PROF. DR. W. LÖB IN BERLIN. — DR. O. LUTZ IN
RIGA. — DR. F. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. J. MEISEN-
HEIMER IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN FRIEDENAU. — PROF. DR. TH. POSNER
IN GREIFSWALD. — GEH. REG.-RAT DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR.
P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN CÖTHEN. — PROF. W. A. ROTH IN GREIFSWALD.
— DR. J. RÜHLE IN STETTIN. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN FRIEDENAU. —
DR. O. SACKUR IN BRESLAU. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R.
STELZNER IN BERLIN. — DR. H. VOLLAND IN BIEBRICH A/RH. — PROF. DR. JAN
V. ZAWIDZKI IN DOBLANY.

REDAIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: DR. IGNAZ BLOCH.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTSÜBERSICHT,
AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1907. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1907.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	1141
„ 2—	117	„ 15—	1201
„ 3—	201	„ 16—	1289
„ 4—	277	„ 17—	1369
„ 5—	369	„ 18—	1469
„ 6—	437	„ 19—	1573
„ 7—	501	„ 20—	1673
„ 8—	569	„ 21—	1721
„ 9—	657	„ 22—	1769
„ 10—	769	„ 23—	1825
„ 11—	873	„ 24—	1885
„ 12—	961	„ 25—	1957
„ 13—	1045	„ 26—	2013

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

78. JAHRGANG (5. FOLGE. 11. JAHRGANG) 1907. II.

ERSTES QUARTAL. JULI BIS SEPTEMBER.
SEITE 1—1140.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1907.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Becherglas mit eingeschlifftem Glasstopfen (Göckel) 1. — Tiegelzange (Bauer und Mauz) 1. — Wasserstrahlpumpe (Dettloff) 1. — Intensiv- und Kontrollkühler (Burkhardt) 1. — Aufsammlung von verspritztem Hg (Baker) 1. — Dreiweghahn mit Steig- und Umhüllungsrohr für Büretten und Pipetten (Flemming) 1. — Quecksilberluftpumpe (Beutell) 2. — Wärmeisolierende Gefäße etc. aus Metall (Beck) 111*. — Manometer für kleine Drucke (Heil) 113*. — Einschmelzflasche für leicht verdichtbare Gase (v. Bartal) 117. — Maximal- u. Minimalgasdruckmesser (Lux) 117. — Manostaten (Stevenson) 117. — Rührer für enghalsige Gefäße (Mittelbach) 117. — Registrierendes Pyrometer mit feststehender photogr. Platte (Wologdin) 869. — Einw. der Hitze auf Quarz- u. Magnesiapyrometer-
röhren (Austin u. Mellor) 869. — Schmelzpunktsthermometer (Müller) 869. — Eichung von Pyknometern (Sidersky) 869. — Analysenlampe mit reichem Linienspektrum (Arone) 870. — App. zur Darst. von O für die Elementaranalyse (Seyewetz u. Poizat) 870. — Kinematograph. Mikrophotographien der Krystallisationserscheinungen (Siedentopf u. Sommerfeldt) 870. — App. z. Darst. von O unter konst. Druck (Hinrichs) 870. — Spektral-
analyt. Nachw. mit Hilfe eines Spektral-
brenners u. dessen Verwendung als monochromat. Lichtquelle (Riesenfeld und Wohlers) 870. — Empfindlichkeit moderner Meßinstrumente (Stähli) 501. — Senkwaage mit Zentigrammspindel (Rebenstorff) 501. — Destillieraufsätze

(Schlemmer) 501. — Halterformen für Kolben, Probierröhrchen, Thermometer u. a. (Zeller) 501. — Isolationsgefäß (Sailard) 502. — Konstanter Gasentwickler (Rebenstorff) 557. — Probierröhrständer (Francis) 557. — Vakuumschrank (Hanf-
land) 557. — Laboratoriumstrockenapp. (Drawe) 557. — Laboratoriumsapparate zur Konstanterhaltung des Flüssigkeitsstandes (Leiser) 558. — Zentrifuge zum Nitrieren, Beizen u. Imprägnieren von Faserstoffen (Heine, Gebr.) 559. — App. zur Extraktion von Legg. (Prandi) 559. — Ozonisor (de Frise) 755*. — App. zur Extraktion von festen Körpern bei höherer Temperatur etc. (Hoffmeister) 769. — Selbsttätige Abmeßvorrichtungen für SS., Alkohol etc. (Leiser) 769. — Ablesen von Büretten (Kusnesow) 769. — Doppelflächenkühler (Davies) 769. — Hitzdrahtinstrument (Berndt) 770. — Ventilierapp. (Altaffer, L. B. u. F.) 770. — Gasentwicklungsapp. (Kleine) 770. — Elektr. Ofen (Loebe) 770. — Transportabler Gasgenerator (Browne u. Brown) 873. — Konstanter Druckgasgenerator (Browne u. Brown) 874. 1470. — App. für NH₃-freies W. (Dewey) 875. — Elektr. geheiztes Wasserbad (Fischer, Gebr.) 961. — Überlaufpipette u. Rippenrichter (v. Tschermak) 961. — Gassammelröhre u. Hahnversicherung 961. — Manostat (Miller) 961. — Hohlstöpsel (Feldtmann) 1086*. — Tropfenheber (Kersten) 1086*. — Thermometer mit Beleuchtungs-
vorricht. (Senglaub) 1040*. — Wägegöläschen für Fil. (Buschmann) 1041*. — Destillationsaufsatz (Deimler) 1041*. — Kochkolben (v. Bolton) 1041*.

— Elektr. Widerstandsthermometer aus Pt-Draht (Heraeus) 1041*. — Festbinden einer eingeschlifften Pipette auf der Flasche (Wellié) 1042*. — Brenner (Bruno) 1141. — Zentrifuge (Bruno) 1141. — Laboratoriumsapp. (Raikow) 1141. — Abmessen von gleichen Gewichtsmengen von Fll. verschiedener D. (Rak) 1142. — Automatischer Vakuumregulator (Andrews) 1201. — Hygroskopie von chem. Stoffen (Rebenstorff) 1201. — Gefüllt bleibender Heber (Rebenstorff) 1201. — Mechanisches Wärmeäquivalent (Smirnow) 1869. — Ausdehnung des technischen Pentans in tiefen Temp. u. Skala der Pentanthermometer (Hoffmann u. Rothe) 1869. — Hygrometer (Dehn) 1869. — Wassergebläse (Wood) 1869. — Elektrolyt. Zelle von Townsend (Baekeland) 1870. — Mechanismus, um Prismen im Minimum der Ablenkung zu halten (Hamy) 1870. — Elektrometer für statische Ladungen (Wulf) 1870. 1958. — Gummistopfen mit Asbestfüllung (Göckel) 1469. — Hydrostatische Schnellwaage (Toula) 1469. — Schüttelapp. (Camp) 1469. — App. für Kryoskop. Unters. (Kollo) 1470. — Voltmeter (Loewenherz) 1568*. — Röntgenröhre (Polyphos, Elektrix-Ges.) 1569*. — Erzielung konst. Temp. im Trockenschrank; Fraktionieraufsatz; App. zum Schutz gegen übelriechende Gase (Habermann) 1578. — Transportabler Tropfenkollektor (Conrad) 1574. — Doppelter Scheidetrichter (Beysen) 1574. — C-Atom-

modelle (Stanford) 1575. — Le Chatelier-Pyrometer (Becker) 1678. — Absolut-elektrometer für Vorlesungszwecke (Korollkow) 1678. — Kontaktthermometer (Stritter) 1678. — Piesometerverr. (Jung) 1674. — App. zur Best. der Verdampfungswärme (Berndt) 1721. — Spiegel-spektroskope (Hamy) 1721. — Regulator zur Erzielung konstanter Stromstärken (Sackur) 1721. — Alkoholdilutimeter (Rasch) 1722. — Selenphotometer (Bumb) 1876*. — Heber mit Hg-Verschluß (Pils) 1885. — Druckmessung bei der Vakuumdest. (Reiff) 1885. — Ofen zum Konzentrieren schwer eindampfbarer Fll. (Pellet) 1885. — Zerstörung von Pt-Gefäßen (Heraeus u. Geibel) 1886. — Best. von fl. SO_2 u. anderer verflüssigten Gase (Pacottet) 1886. — Hilfsmittel für Laboratorium und Hörsaal (Kaufmann) 1957. — Trockenschrank (Roussat) 1957. — Quecksilberluftpumpe (Grimsehl) 1957. — Interferenzspektroskop (Gehreke) 1958. — Elektrochem. Chronoskop (Spies) 1958. — Ötterscher App. zum Ablesen der Prozentsahl der elektrolyt. Reduktion (Leiser) 1965. — App. zur D.-Best. (Rebenstorff) 2018. — Schüttelmaschine (Sokworow) 2018. — Calorimetr. Widerstandsthermometer und Übergangspunkt von Na_2SO_4 (Dickinson u. Mueller) 2014. — Pyrometer (Wanner) 2014. — Platinwiderstandsofen für F.-Best. und Verbrennungen (Tucker) 2014. — s. auch: Analytische Apparate, S. XLV; Technische Apparate, S. LIV.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Molekulare Anziehung; Natur der Anziehungskräfte (Mills) 3. — Gesetz von Dulong u. Petit (Wigand) 4; (Bohland) 1871. — Partialtensionen binärer Gemische (Boee) 119. — Wichtigstes Problem der Chemie (Nasini) 502. 1674. — Van der Waalsche Gleichung (Fuchs) 504; Anwend. auf Legg. (Earl of Berkeley) 962. — Alchemie bei den Arabern (Wiedemann) 1142. — Physikal. Chemie (Herz) 1289. — Fortexistenz von Molekülverb. u. Krystallwasserhydraten im fl. Zustande (Kremann u. Ehrlich) 1290. — Molekularschwingungen (Heiler) 1871. — Konstitution der Komplexe (Colson) 1875. — Ableitung des Entropiegesetzes (Wind) 1769.

Elemente, Periodensystem und Valenz. α -Teilen u. period. System der Elemente (Van den Broek) 201. — Teilbarkeit der Valenz (Kaufmann) 307. — Stöchiometr. Gesetze ohne Atomhypothese (Kuhn) 487; (Wald) 1202. 1470. — Zusammendrückbarkeit der Elemente (Richards etc.) 1142. 1470. — Valenz u. Energie (Le Bas) 1202; (Redgrove) 1289. — Fähigkeit der Elemente miteinander Verb. zu bilden (Tammann) 1289. — Valenz (Werner) 1871; (Peters) 1575; (Pope u. Barlow) 1887; (Scheiber) 2014. — Knotentheorie chem. Verb. (Toplow) 1371. Isomerie; Polymerie; Allotropie. Isomorphismus der Elemente (Tam-

- mann) 118. — Isomorphie (Gossner) 118. — Mesohydrie (Öddo) 289. — Grenze zwischen dem festen u. fl. Zustand bei Gelatinelagg. (Rohloff und Shinjo) 569. — Elastizität von Gelatinelagg. u. Best. der Koagulationsgeschwindigkeit (Reiger) 1872.
- Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Salzlagg. u. Geschwindigkeit chem. Rkk. (Vandevelde) 508. — Best. von Umwandlungstemperaturen (Horn) 508. — Hydrolyse der Salze (Rosenstiehl) 569. 1470. — Chem. Rk. zwischen Salzen in festem Zustand (Perman) 660. — Chem. Gleichgewichte (Falk) 773. — Umkehrbare Rk. I. Ordnung (Meyer) 1148. — Langsame u. schnelle Hydrolyse (Rosenstiehl) 1292. — Rk.-Geschwindigkeit u. ihr Differentialquotient nach der Zeit (Mieli) 1674.**
- Phasenregel. Schmelzkurven in binären Systemen (Ruer) 4. — Thermische Analyse von Dreistoffsystemen (Sahnen u. v. Vegesack) 5. 1485; (Jänecke) 1485. — Darst. der Van't Hoff'schen Unterss. über ozeanische Salzablagerungen (Jänecke) 119. 770. — Hilfstafel zum Berechnen der Gewichts- und Molekularkonz. binärer Gemische (Scharbe) 770. — Zus. von festen Phasen im System aus 4 Komponenten (Bell) 963. — Kolloide, amorphe u. kristallin. Zustände (von Weimarn) 1293.**
- Kryoskopie; Schmelzpunkt. Molekularzustand von in geschm. Salzen gel. Salzen (Foote u. Levy) 10. — Drahtmethode zur F.-Best. von Metallen und Eichung von Thermoelementen (Loebe) 1212. — Geschmolzene, kristallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktmethode (Morgan u. Benson) 1883. 1471; (Morgan u. Owen) 1826. — Best. von FF. mit dem Thermoelement (Holborn) 1588.**
- Ebullioskopie, Siedepunkt. Best. der molekul. Siedepunkterhöh. (Tsakalotos) 290. — Flüchtigkeit in verschied. Gruppen zusammenges. Körper (Henry) 663. — Ebullioskop. Best. in Phosgen, Äthylchlorid u. SO₂ (Beckmann u. Junker) 1771. — Präzisierung der Siedemethode (Beckmann) 1889.**
- Atomgewicht; Molekulargewicht; spezifisches Gewicht; Komplexbildung. Best. der Ladung eines einwertigen Ions. Durchmesser eines Atoms (Pellat) 8. — Mehrwertige Atome (Pellat) 4. — Atomgewichte (Brauner) 6. 660; (Wald) 7; (Richards) 875; (Collins) 1722; (Hinrichs) 1958. 1959. — Atomgewichtsgrundlage (Swarts) 502. — Thermodyn. Rekursionsformel der At.-Geww. (Bernoulli) 1148. — Physiko-chem. At.-Geww. Best. der Gewichte des Normal liters von Gasen (Hinrichs) 1290. — Best. von Mol.-Geww. durch Verteilungsverss. (Morgan, Benson) 1471. — Mol.-Gew. u. Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol (Beckmann u. Lockemann) 1883. — Beziehungen unter den At.-Geww. (Verschoyle) 1777. — Zahl der Elektronen in einem Atom (Campbell) 1887. — Spez. Gew. bei isomorphen Reihen (Gossner) 508. — Einheits-Steren-Theorie (Le Bas) 1871.**
- Löslichkeit; wässrige Lösungen; Hydratbildung. Einfluß von Nicht-elektrolyten und Elektrolyten auf die Löslichkeit von Gasen in W.; Hydrate in der Lag. (Phillip) 277. — Löslichkeit (Bingham) 508. 771. — Abweichende Lösungs geschwindigkeit verschiedenartiger Kristallflächen in W. (Körbs) 660. — Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen (Herz u. Anders) 1294. — Gegenseitige Einw. der Körper in Lag. (Konovalow) 1372. — Sucroklastische Einw. von HNO₃ (Whympfer) 1471. — Ausfällung von Chloriden durch A. u. HCl (Armstrong etc.) 1471. — Diffusion v. Salzen in Lag. (Graham) 1472. — Best. von Hydraten in Lag. (Armstrong und Caldwell) 1472. — Hydrolyse von Methylacetat in Ggw. von Salzen (Armstrong u. Watson) 1472. — Lösungsmittel und der zu lösende Stoff (Ostromyslensky) 1487. — Hydrolyse (Pfeiffer) 1893. — Auflösungs geschwindigkeit fester Körper (Bruner u. Tothosko) 2014.**
- Oberflächenspannung. Einheit der Oberflächenspannung (Guye) 1046. — Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeitsschichten (Antonow) 1293. 2015. — Gaslöslichkeit, Kompressibilität u. Oberflächenspannung (Ritzel) 1825. — Oberflächenspannung von Legg. in der kritischen Zone (Antonow) 2015.**
- Flüssige Kristalle. Einfl. der molekularen Gestalt an dem kristallin. fl. Zustand (Vorländer) 28. — Physikal. Eigenschaften von Emulsionen; Bezieh. zu kristallin. Fl. (Bose) 120. 771. 1878. — Fl. Kristalle u. mechan. Technologie (Lehmann) 277. — Viscosität von fl. Kristallen (Punianti) 277. — Fl., scheinbar lebende Kristalle (Sommerfeldt) 1960.**
- Osmotischer Druck. Die bei Diffusion auftretenden Schichtungen (Liesegang) 504. — Endosmose zwischen zwei Fl. von gleicher Zus. u. verschiedener Temp. (Lippmann) 1295. — Osmose**

- zwischen Mineralsäuren u. organ. Salzen (Moseschwili) 1296. — Thermoendosmose von Gasen (Lippmann) 1296. — Osmot. Druck von kompressiblen Legg. (Porter) 1878. — Osmot. Druck u. Oberflächenspannung (Sella) 1769.
- Viscosität u. innere Reibung.** Viscosität von W.-A.-Gemischen; negative Viscositätskoeffizienten v. Salzen in wss. Leg. (Jones u. Vrazey) 7. — Ionisation in Legg. u. Viscosität (Sutherland) 1144. — Zähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen (Arndt) 1202.
- Kolloide.** Kolloidfällung u. Adsorption (Freundlich) 7. 201. — Kolloide (Ostwald) 120. — Mol.-Gew. u. Teilchengröße der Kolloide (Herzog) 661. — Diffusion der Kolloide (Herzog u. Kasarnowski) 661. 962. — Gallertfiltration (Bechhold) 661. 1874. — Kolloidale Legg. (Bradbury) 771. — Hitzekoagulation von Säureeiweiß (Pauli) 876. — Eigenbew. der Teilchen in kolloidalen Legg. (Svedberg) 1202. — Stabilität kolloidaler Legg. (Svedberg) 1208. — Elektr. Kolloidsynthese (Svedberg) 1208. — Kolloidale Legg. (Pappada) 1675.
- Kritische Zustände.** Kritische Kurve der Legg. in Pentan (Centnerszwer u. Kalnin) 1575.

Gase.

- Anwendung der Methode der Grenzdrücke auf permanente Gase bei 0° (Guye) 122.** — Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei tiefen Temp. (Baerwald) 202. — Elektr. Entladung in Gasen (Villard) 505. — Kondens. von Wasserdampf an Glasoberflächen; Übergang von Gas zu Flüss. (Trouton) 772. 1800. — Spez. Wärme v. Gasen bei konstant. Vol. u. hoh. Druck (Rudge) 1046. — Rotationsgeschwind. der elektr. Entladung in Gasen in einem radialen elektr. Feld (Wilson u. Martyn) 1204. — Dichte der Gase (Guye) 1204. — Anw. der Methode der Grenzdrücken auf verflüssigbare Gase (Guye) 1298. — Mol.-Gew. v. Gasen (Berthelot) 1299. — Zusammendrückbarkeit von Gasen in der Nähe des Atmosphärendrucks (Berthelot) 1299. — Absorption von Gasen durch Holzkohle (Homfray) 1800. — Verkürzte Reduktion von Gasmengen (Rebenstorff) 1878. — Kondens. von Dämpfen in ionisierten Gasen (Prizibram) 1879. — Atomenergie der Gase (Crompton) 1475. — Absorption von Gasen durch Kautschukschlauch (Ditmar) 1578. — Erzeugung von Kondensationskernen

- bei Abkühlung von Gasen (Owen und Hughes) 1579. — Okklusion u. Diffusion v. Gasen durch Metalle (Sieverts) 1769. — Best. der Gasdichte durch aerostat. Druckmessung (Kröner) 118*. — Isopiestic Temp. der gesätt. Dämpfe verschiedener Stoffe (Porter) 571. — Anwendung des Radiometers zur Beobachtung niedriger Drücke in Gasen (Dewar) 1801. — Dampftension (v. Jüptner) 1474. — Entstehung von Nebel bei Wasserdampf etc. (Barkow) 505.

Elektrochemie.

- Elektr. Reizung mit Wechselströmen (Reiss) 8. 1208. — Löslichkeit v. Elektrolyten (Van Laar) 8. — Absol. Potential der Kalomelelektrode (Palmaer) 121. 1208. — Konstanz von Thermoelementen (White) 202. — Nernstsche Theorie u. d. Flüssigkeitsketten mit ident. Endpunkten (Guyot) 278. — Best. v. Potentialen mit unangreifbaren Elektroden (Luther) 278. — Tantalelektroden (Schulze) 504. — Beobachtungen v. Wechselströmen mit Saiteninstrumenten (Zemplén) 569. — Vorgänge im Eisennickelsuperoxydsammler: Nickelsuperoxydelektroden (Foerster) 570. — Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte (Bruni u. Vanzetti) 571. — Lichtelektrische Ermüdung (Hallwachs) 573. — Delef-Element (Wiechmann) 661. — Elektrizitätsregung durch Reibung von W. an Paraffin (Lutz) 876. — Theoret. Elektrochemie (Abel) 962. — Temperaturbest. durch Thermolemente (Schultze u. Koepf) 1040*. — Elektrisierung durch Erhitzen von Salzen (Thomson) 1045. — Positiv elektrische Strahlen (Wien) 1144; (Thomson) 1375. 1376. — Entladung von Elektrizität durch erhitzte Körper (Martyn) 1208. — Metallnebel, Stromausbeute und Zuschläge bei der Elektrolyse geschmolzener Salze (Lorenz) 1203. — Intensität von ultraviolett. Licht, das auf eine negativ geladene Zinkplatte fällt, und von ihr abgegebene Elektrizitätsmenge (Griffith) 1208. — Best. von Diffusionspotentialen (Cohen u. Tombrock) 1296. — Potentialunterschied des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden (Guye u. Zebrikow) 1302. 1582. — Gasblasen an den Wänden erhitzter Entladungsrohre (Pohl) 1376. — Effekt, den der elektrolyt. Detektor anzeigt (Tissot) 1376. — Elektromotor. Kräfte von Konzentrationsketten (Trevor) 1478. — Elektrochemie (Born) 1478. — Überspannungswirkung (Kaufer) 1473;**

- (Müller) 1722. — Elektrochemie nicht-wss. Legg. (Carrara) 1576. — Neutralpunkt der H-Elektrode (Lorenz u. Mohn) 1578. — Unipolarität bei atmosphärischen Zerstreungsmessungen (Kohlrausch) 1853. — Wrkg. der Depolarisatoren (Weigert) 1723. — Elektrolyt. Ventilwrkg. von Mg, Sb, Bi (Schulze) 1725. — Entladungspotentiale bei Ggw. von Diaphragmen (Amaduzzi) 1769. — Graphische Methoden zum Studium binärer und komplexer Elektrolyte (De Smet) 1826. — Rolle der semipermeablen Membranen bei Entsteh. elektr. Ströme im lebenden Gewebe (Tschagowetz) 1826.
- Elektrolytische Dissoziation.** Elektrolyt. Dissoziation geschmolzener Salze (Arndt) 771. 1045. 1577; (Lorenz) 982. — Anwend. der Van Laarschen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verb., die im Schmelzfluß dissoziieren (Kreman) 1292. — Elektrolyt. Lösungstensionen in verschied. Lösungsmitteln (Abel) 1474.
- Leitfähigkeit.** Best. des Widerstandes u. der Kapazität mit Gleichstrom und Telefon (Athanasiadis) 504. — Einfl. des Magnetfeldes auf den Widerstand von Elektrolyten (Berndt) 571. 1877. — Beziehungen zwischen der molekularen Leitfähigkeit der Elektrolyte u. der Verdünnung (Prud'homme) 1877. — Widerstandsänderung von Metalldrähten durch O-Okklusion (Sziwessy) 1577. — Leitfähigkeit der Elektrolyte in wss. Legg. v. Gelatine (Dumanaki) 1725. — Leitfähigkeit v. Methylaminlogg. (Franklin u. Gibbs) 1726.
- Ionentheorie.** Nebelkernbildung (Barus) 122. — Ionen- und chromophore Indicatorentheorie (Rohland) 202; (Hantzsch) 876. — Ionisation von Gasen, die gleichzeitig Röntgenstrahlen u. den Strahlen radioaktiver Substanzen ausgesetzt sind (Noda) 772. — Beweglichkeit u. Volumen von organ. Ionen in wss. Legg. (Carse u. Laby) 1046. — Koeffizienten von Ionengleichungen (Karlsake) 1145. — Natur der Ionisation; Ionomanie (Armstrong) 1296. — Ionisation durch Durchperlen (de Broglie) 1297; (Bloch) 1297. 1298; durch Blätter u. Pflanzen (Costanzo u. Negro) 1877. — Ionisierung durch Zerstäuben (Eve) 1878.
- Elektronen.** Valenzen eines gel. Salz-moleküls (Chéneveau) 1878. — Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektr. Elektronen (Ladenburg) 1878.
- Pyro- und thermoelekt. Erscheinungen.** Erzeugung von elektr. Leitvermögen durch Erhitzen von Salzen (Garrett) 569. — Metaldämpfe im elektr. Funken (Battelli u. Magri) 1804. — Thermoelektrizität u. Kontaktelektrizität (Hesehus) 1375. — Thermoelekt. Kraft von K u. Na mit Pt u. Hg (Barker) 1474. — Elektr. Schwingungen durch eine H-Funkenstrecke (Schmidt) 1578.
- Magnetische Erscheinungen.** Best. absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, besonders für Krystalle (Voigt u. Kinoshita) 1046. — Magnetisierung u. Änderung der Elastizitätskonstanten (Honda u. Terada) 1144. — Superposition mechan. Schwingungen (Russell) 1578.
- Photochemie.**
- Anodenstrahlen** (Gehreke u. Reichenheim) 9. 1960. — Lichtfilter (Lenz) 9. — Dissoziationstheorie u. Lichtabsorption (Rudolf) 202. — Rolle der Alkalien in organ. Entwicklern (Lumière, A. u. L., u. Seyewetz) 203. — Lichtelekt. Entladung u. durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen (Wilson) 203. — Latentes Bild (Schloemann) 371. — Flammengase (de Broglie) 371. — Chem. Vorgänge in Gasen unter Einw. von ultraviolettem Licht (Chapman etc.) 505. — Sekundäre Kathodenstrahlen (Laub) 506. — Dauer der Emission der Kathodenstrahlen in Vakuumröhren (Doglio) 506. — Verh. des elektr. Flammensbogens in einigen Gasen (Gruu u. Ruse) 506. — Sekundärstrahlen (Füchtbauer) 506. — Farbige Mikrophotographie mit autochromen Platten (François-Franck) 511. — Ermüdung von Metallen bei der Einw. von Röntgenstrahlung (More) 572. — Temperaturstrahlung (Fredenhagen) 572. 1579; (Paschen) 661. — Absorption der α -Strahlen in Metallen (Meyer) 573. — Messungen an Becquerelstrahlen (Bucherer) 573. — Elektrisch erzeugte Flammenbewegungen (Marlee) 574. — Sekundäre Kathodenstrahlung der Metalle unter dem Einfluß von α -Strahlen (Moulin) 574. — Struktur der Lippmannschen Photochromien (Cajal) 574. — Polarisation der Röntgenstrahlen u. der Sekundärstrahlen (Haga) 662. — Zusammenhang zwischen Druck und Spannung bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen (v. Hirsch) 662. — Mechan. Wrkgg. von Kanalstrahlen (Swinton) 772. — Sek. Röntgenstrahlung (Thomson) 1047. — Photochemische Unters. (Trauts) 1145. — Zeemaneffekt (Geiger) 1147. — Einfl. der Temp. auf photoelektrische Effekte in einem hohen Vakuum etc. (Millikan u. Winchester)

1145. — Photoelektr. Effekt einiger in elektrochem. Aktinometern verwendeten Substanzen (Pochettino) 1211. — Brownsche Molekularbewegung in Gasen (Molisch) 1301. — Licht u. Struktur der Materie (Lorentz) 1301. — Wrkg. des W. u. von Entwicklungsfähigkeiten auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten (Lumiére, A. u. L. u. Seyewetz) 1302. — Photochemie u. Photographie (Valenta) 1379. — Zus. u. Eigenschaften der Salze, die beim Fixieren von AgBr- u. AgCl-Gelatineplatten entstehen (Lumiére, A. u. L. u. Seyewetz) 1302. 1376. — Zerstreuung der α -Strahlen (Meitner) 1379. — Kanalstrahlen in H, He u. Argon (Dorn) 1379. — Ultraviolettes Licht (Baskerville) 1475. — O-Anwesenheit bei der photochem. Rk. im Etherschen Gemisch u. in Eisenoxydlsgg. (Jodlbauer) 1476. — Erzeugung von Bildern auf photograph. Platten durch HgCl₂-Dämpfe. Reaktionsstrahlung (Kof u. Haehn) 1580. — Korpuskelstrahlung in verschied. Metallen durch Röntgenstrahlen (Cooksey) 1580. — Elektr. Strahlungen (Bragg) 1580. — Wrkgg. des ultravioletten Lichtes (Davidson) 1581. — Pleochroismus in Metallspiegeln (Ambrohn) 1582. — Lichtelektr. Verhalten von Metallen beim Übergang vom festen in den fl. Aggregatzustand (Demmer) 1582. — Galvanische, durch Lichtwirkung erzeugte Ketten. Chem. Statik u. Dynamik von reversiblen u. irreversiblen Systemen unter dem Einflusse des Lichtes (Wilderman) 1675. — Zeemaneffekt an Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Mn u. Cr (Miller) 1726. — Opt. Verh. kolloidaler Metalle (Müller) 1726. — Absorption von Röntgenstrahlen (Kaye) 1887. — Strahlen positiver Elektrizität (Gehreke u. Reichenheim) 1980. — Siehe auch: Photographie S. LXI.
- Radioaktivität.** Radioaktive Zers. der Materie (Gruner) 9. — Ionisation von Gasen durch α -, β - u. γ -Strahlen (Kleeman) 127. — Radioaktivität (Voller) 671; (Hahn) 1961. — Radioaktive Strahlung (von Lerch) 672. — Schnelligkeit der Kathodenteilchen, die durch verschiedene Metalle unter dem Einfl. von Röntgenstrahlen abgegeben werden (Innes) 877. — Erklärung der Radioaktivität des Ra (Schott) 1146. — Sekundärstrahlung einer Ra-Strahlen ausgesetzten Platte (Mackenzie) 1146. — Radioaktivität der Alkalimetalle (Campbell u. Wood) 1047. — Wrkg. von Metalldrahtnetzen auf die Sekundärstrahlung der induzierten Radioaktivität (Sarasin u. Tommasina) 1880. — Verdoppelung der Inaktivierungskurve der induzierten Radioaktivität (Sarasin und Tommasina) 1880. — Induzierte Radioaktivität (Curie) 1880. — Masse der α -Partikel (Greinacher) 1476. — Radiumemanation u. Radioaktivität des Uranylmolybdates (Wedekind) 2015. — Thermische Best. der Radioaktivität (Greinacher) 2015. — siehe auch: Ra, Th, Radiothorium, Polonium, Radiotellur, Helium, Kalium, Blei, Uran, geol. Chemie etc.
- Phosphoreszenz; Fluoreszenz; Lumineszenz.** Elektronentheorie und Theorie der Phosphoreszenz (de Kowalski) 9. — Optimum der Phosphoreszenz (de Kowalski u. Garnier) 1881. — An- u. Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden (Werner) 1726.
- Refraktion; Reflexion.** Lichtbrechungsvermögen u. elektrolyt. Dissoziation (Walden) 507. — Ber. der Loeschmidt'schen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel (Erfle) 662. — Best. der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemp. u. bei der Temp. der fl. Luft (Scheel) 772. — Reflexion und Absorption von β -Strahlen (Schmidt) 1147. — Refraktometr. Unterss. (Eijman) 1205. — Neue opt. Eigensch. gewisser organ. nicht kolloid. Fl. (Cotton u. Mouton) 1881. — Magnet-optische Eigensch. der Kolloide und heterog. Flüssigkeiten (Cotton u. Mouton) 1478. — Elektrostriktion (Walden) 1888. — Opt. Eigenschaften gel. Körper (Chéneveau) 2016.
- Rotation; Polarisation.** Opt. Superposition (Patterson u. Kaye) 9; (Rosanoff) 9. — Intramolekulare Umwandlungen (Patterson u. Mc Millan) 487. — Drehung in Legg (Walden) 508. — Opt. Drehungsvermögen von Salzen in verd. Legg. (Shinn) 509. — Drehung der Polarisationsebene durch Legg. (Thomson) 1888.
- Spektrum.** Spektrum u. Absorption von Röntgenstrahlen in Metallen (Adams) 10. — Grenzstrahlen in die Dissoziationsspektren der Metalle (de Gramont) 279. — Emissionszentren der Serienspektren (Kayser) 871. — Emissionsspektrum verd. Gase bei der Temperatur der fl. Luft (Cantone) 510. — Emissionsursache der Spektren (Fredenhagen) 509. 1961. — Therm. Chemie von Flammenspektren bei hohen Temperaturen (Hartley) 662. — Verschiebung des Absorptionsspektrums in verschiedenen Fl.

(v. Kassy) 773. — Erzeugung von Flammenspektren von Metallen (Hemsalech u. de Watteville) 878. — Einfl. von Druck auf Absorptionsspektren (Dufour) 1802. — Zweifache Linienspektren von chem. Elementen (Goldstein) 1881. — Veränderung der Lage der Absorptionsbanden v. Krystallen mit der Temperatur (Bequerel) 279. 574. 1882. — Konstanz der Wellenlängen von Spektrallinien (Kaysor) 1477. — Einfl. von Druck auf das Bogenspektrum von Fe (Duffield) 1477. — Banden im Metallbogenspektrum (Gallenkamp) 1477. — Einfl. eines Magnetfeldes auf die Linienspektren von Pb, Sn, Sb, Bi, Au (Purvis) 1889. n-Strahlen. Physiol. Strahlen, n₁-Strahlen etc. (Stradling) 1582.

Thermochemie.

Wärmeleitfähigkeit bei tiefer Temperatur (Macchia) 280. — Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lsg. f. d. Beurteilung des II. Hauptsatzes der Thermodynamik (Svedberg) 372. 1913. — Hohe Temp. bei Laboratoriumsunters. (Chabrie) 1048; (Guillet) 1812. — Erzeugung boh. Temp. durch stufenweise elektrische Heizung von Oxyden (Saklatwalla) 1212. — Wärmeleitung u. Thomsoneffekt (Radakowits) 1882. — Beziehungen zwischen Wärmetönung u. freier Energie (v. Jüptner) 1475. — Gekrümmte Capillarschicht u. Theorie des Siedens (Bakker) 1478. 2017. — Thermische Ausdehnung in tiefer Temp. (Scheel) 1962.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Explosion von Knallgas (Dixon u. Bradshaw) 128. — Entzündung v. Gasgemischen durch Druck (Bradshaw) 128. — Entzündungskurve eines binären Systems an der Stelle, die dem Auftreten einer Verb. entspricht (Nacken) 280.

Spezifische Wärme. Best. von spez. Wärmen zwisch. — 185 u. +20° (Nordmeyer u. Bernoulli) 10. — Spez. Wärmen fester Grundstoffe (Laemmel) 204. — Spez. Wärme u. spez. Gew. der allotropen Modifikationen fest. Elemente (Wigand) 487. — Spez. Wärme fester

Körper bei konst. Volumen u. das Gesetz von Dulong-Petit (Lewis) 1882. — Abhängigkeit der Wärmeleitung einiger Gase u. Dämpfe von der Temp. (Pauli) 1582.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Best. der therm. Ausbeute eines Heizapp. (Pagliani) 575. — Bezieh. zwischen Valenz u. Verbrennungswärmen (Le Bas) 878. — Adiab. Best. der Verbrennungswärmen organ. Substanzen, insbes. von Zucker u. Bzl. (Richards, Henderson u. Frevert) 1478.

Katalyse.

Zwischenreaktionskatalyse (Abel) 1147. — Katalyse (Bredig) 1826; (Acree u. Johnson) 1889. — Heterogene katalyt. Rkk. (Bodenstein u. Fink) 2019. — Reduktionskatalyse (Ipatjew) 2085.

Elektrochem. Aktivierungserscheinungen (Luther) 663. — Katalyse durch Chromsäure u. ihre Salze (Spitalaky) 2020.

Modifiz. Nickelacetat als Oxydationsreagent für Hydrochinon (Job) 487. — Gleichgew. u. Endzustand bei Enzymrkk. (Euler) 510. 1771. — Umkehrbare Fermentrkk. im heterogenen System. Esterbildung u. -verseifung (Diets) 1048. — s. auch Pflanzenchemie, S. XXXII u. Tierchemie, S. XXXV.

Vorlesungsversuche.

Umwandl. des gelben P in roten P (Zechin) 498. — Mikrophotographien (Mittlacher) 511. — Verminderung d. Oberflächenspannung des W. durch Ätherdämpfe (Grimsehl) 668. — App. zur Demonstration der Oxydat. des gekoch. Leinöls nach dem Waltoverf. (Limmer) 668. — Farbenserstreuung (Stroman) 878. — Verflüchtigung des J (Scriba) 1584. — Schulvers. über Gasgesetze (Rebenstorff) 1676. — Physik.-chem. Demonstrationsvers. ohne Materialverbrauch (Bose) 1962. — Zinksulfidschirm als Lehrmittel u. Röntgenschirm (Danneberg) 1962. — Verwendungen v. Gummiballons (Rebenstorff) 2021.

III. Anorganische Chemie.

Anorgan. Chemie (Hofmann) 1479. 2021.

Allgemeines.

Einw. l. Körper auf unl. (Oechner de Coninck u. Arsalier) 1147. 1592. — Anomale anorgan. Oxoniumsalze (Werner) 1898. — Theorie der Basen 1899.

Bezieh. zwischen Krystallform u. Konstit. bei anorgan. Verbb. (Barlow u. Pope) 1050.

Sauerstoff.

Ozon (Bridge) 774. — Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs (Paschen) 518. 1586.

Wasserstoffsuperoxyd.

Gefrierpunktserniedrigungen v. wss. H_2O_2 -Lsgg. durch K-Persulfat etc. (Price) 281. — Überführung v. H_2O_2 -Lsgg. in haltbare feste Form (Böhm u. Leyden) 755*. — Katalyse des H_2O_2 (Pappadà) 1680. — Zers. v. H_2O_2 in Ggw. verschiedener Substanzen (Filippi) 1890.

Wasser.

Dielektrizitätskonstante von Eis u. W. bei ca. 0° (Beaulard) 11. — Zers. von Wasserdampf an h. Pt (Holt) 11. — Anwendung der Formeln für die spez. Volumina auf die Berechnung der Änderung des Dampfdrucks des W. mit der Temp. (Leduc) 511. — Ionenbeweglichkeiten in W. (Kohlrausch) 512. — Latente Schmelzwärme des Eises (Guttmann) 968. — Einw. von O auf wss. Lsgg. Vorgänge bei elektrolyt. W.-Zers. u. in der Knallgaskette (Mumm) 1677. — Ionisation des W. bei 0, 18 u. 25° (Kanolt) 1827.

Luft.

Dielektrizitätskonstante der Luft (Tangl) 664. — Lichtemission von Luft u. He unter dem Einfl. der α -Strahlen (Stark u. Giesel) 1884. — Feste Luft (Erdmann) 1891.

Schwefel.

Blaue Farbe von S u. dessen Verbb. (Paternò u. Mazzucchelli) 11. — Die zwei Formen von fl. S als dynam. Isomere (Carson) 18. — Ionengeschwind. in Elektrolyten; $MgSO_4$ u. H_2SO_4 in verd. wss.

Lsg. (Huybrechts) 124. — Rolle d. Caroschen Säure bei der elektrolyt. B. der Überschwefelsäure u. ihrer Salze (Müller und Schellhaas) 204. — Fl. H_2S als Lösungsmittel (Magri) 281. — Dissoziat. d. Schwefelsäure u. Arsensäure (Luther) 282. — Amorpher S (Hoffmann u. Rothe) 512. — Mol.-Gew. von Ag_2SO_4 u. At.-Gew. von S (Richards u. Jones) 678. — Einw. des Lichtes auf die B. der H_2SO_4 (Coehn) 878. — Elektrolyt. Dissoziationskonstante der schwefl. S. (Kerp u. Bauer) 971. — Gemischtes Anhydrid der H_2SO_4 u. HNO_3 (Pictet u. Karl) 1050. — Entzündungspunkt v. S (Mc Crea u. Wilson) 1050. — Dichte u. Allotropie von S. Best. der Dichte feingepulv. Substanzen (Spring) 1218. — Bildungswärme des Systems $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (Kreman u. Kerschbaum) 1292. — Gefällter S (Brownlee) 1808. — Kinetik der Natriumthiosulfatbildung aus Natriumsulfid u. S (Kreman u. Hüttinger) 1804. — Dissoziation des H_2S (Preuner) 1884. — Einw. von Laugen auf Tetrathionate (Gutmann) 1584. — Hydrosulfid (Birn u. Marx) 1680. — Mol.-Aggregation in Lsgg. (Holmes u. Sageman) 1771. — Kinetik der Kontaktschwefelsäure (Bodenstein u. Fink) 2018. — Dampfdruck des S bei niedr. Tempp. (Gruener) 2021. — Verh. des S gegen W.; Dampfdrucke des S von 78–210° (Ruff u. Graf) 2022.

Selen.

Verh. des Se geg. Licht u. Temp. (Marc) 18. — Spez. Induktionskapazität von sehr reinem Se (Vonwiller u. Mason) 124. — Reinigung u. Prüfung von Se (Threlfall) 124. — Seleniate (Rimini u. Malagnini) 878. — Selenensäure aus seleniger Säure (Glauser) 488. — Selen (Oechner de Coninck u. Raynaud) 575. — Emissionsspektren des Se (Messerschmidt) 879.

Chlor.

Gegenseit. Verh. der Halogene, speziell der Systeme Cl-Br u. Cl-J (Karsten) 664. — Dichte von HCl (Gray) 872. — At.-Gew. von Cl (Hinrichs) 880. — Leitvermögen von HCl u. HNO_3 in wss. Lsgg. (Bogdan) 1304. — Darst. von HCl aus den Elementen (Levi u. Migliorini) 1585. — Leitvermögen verd. SS. (Kohlrausch) 1585.

Brom.

Absol. At.-Gew. von Br (Hinrichs) 125. — Dichtigkeitskurve der Mischungen von Br u. Cl (Andrews u. Carlton) 774. — Rk. zwisch. Bromsäure, HJ u. arseniger Säure (Bowman) 1479.

Jod.

Unterhalogenige SS. und Hypojodite und -bromite in stark alkal. Lsg. (Skrabal) 372. — Perhalogensalze (Tinkler) 512. — Temperaturstrahlung von J-Dampf (Wood) 1885. — Katalysc. Beschleunigung der Rk. zwischen Bromsäure u. HJ durch Chromsäure (Clark) 1586.

Fluor.

Darst. von wasserfreier HF (Goldschmiedt) 14. — Einw. von Fluor auf Selen, SeF₄ (Lebeau) 205. 575. — Selenhexafluorid (Ramsay) 373; (Lebeau) 1051. — Elektrolyt. Oxydat. in Ggw. von Fluorionen (Levi u. Ageno) 575. — Fluor u. Fluoride (Ruff) 963. — Zweibasizität der HF (Kreman u. Decolle) 1804. — Konstitution der HF (Pellini u. Pegoraro) 1886.

Stickstoff.

Ammoniakgleichgewicht (Haber u. Le Rossignol) 14; (Nernst u. Jost) 1886. — Massenwirkungsgesetz bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme (Le Blanc) 282; (Grau u. Russ) 1214. — Potentiale NO₂' → NO₂ u. Au' → Au-Metall (Abegg) 666. — Bandenspektrum des N in einem starken magnet. Felde (Purvis) 774. — Schwefelammonium (Lebeau u. Damoiseau) 774. — Chlorat und Perchlorat des Hydrazins (Salvadori) 964. — Verh. der Peroxydase gegen Hydroxylamin, Hydrazin u. Blausäure (Bach) 964. — At.-Gew. von N (Berthelot) 1298. — Wrkg. des elektr. Funkens auf N-O-Gemische bei niedriger Temp. (Briner u. Durand) 1805. — Luftverbrennung (Russ) 1805. — Wellenlängen und strukturelle Beziehungen von Banden im Spektrum des N (Lawton) 1386. — Monochloramin NH₂Cl (Raschig) 1887. — Zerfall von untersalp. petriger S. in Ggw. von Mineralsäuren (Ráy u. Gañguli) 1388. — Spez. Wärme von N, CO₂ und W.-Dampf bis 1400° (Holborn u. Henning) 1585. — N-Absorption durch Calciumcarbid (Polseus) 1681. — N-Verbrennung in dem Lichtbogen zwischen Leitern 2. Klasse (Rasch) 1682. — Synthese des Salp. tri- säureanhydrids (Scarpa) 1682. — Oxy-

dition von Hydrazin (Browne u. Shetterly) 1772. — Gleichstrom oder Wechselstrom bei Erhitzung von Luft oder von Schmelzflüssen (Lee u. Beyer) 1890.

Helium.

Ionenbeweglichkeit in Helium (Franck u. Pohl) 15. — Helium aus radioaktiven Substanzen (Meyer) 672. — Dielektr. Kohäsion des He (Bouty) 1805.

Phosphor.

Emissionsspektren beim P (Geuter) 205. — Phosphorstickstoff (Stock u. Grünberg) 282. — Gleichgewicht mehrerer Basen, die gleichzeitig mit H₃PO₄ in Berührung sind (Quartaroli) 288. — Einw. von Jod auf Phosphoresquisulfid und Nachweis desselben in Zündmassen (Wolter) 438. — Veränderungen von Phosphaten infolge Pressung oder Deformation (Spring) 513. — Bildungswärme des Phosphorstickstoffs P₂N₂ (Stock u. Wrede) 575. — Verbrennungs- u. Bildungswärme von PH₃ (Lemonlt) 1147. — F. u. D. von weißem P (Boeseken) 1215. — Direkte Oxydation des P (Jungfleisch) 1215.

Arsen.

Krystallform und opt. Eigenschaften des Schullerschen Arsensulfids. Dimorphin der Solfatara (Krenner) 666. — Arsen-dijodid (Hewitt u. Winmill) 489. — Arsensäure u. Methylarsinsäuren (Baud u. Astruc) 576. — Ortho- u. Pyroarsensäuren (Baud) 1215. — Einw. von Se u. Te auf AsH₃ u. SbH₃ (Jones) 1888. — Verb. von As-Sulfaten mit K-, Ca- u. Pb-Sulfat (Kühl) 1480. — Die Kathode einer Zersetzungs- zelle als Autoxydator bei Autoxydationsvorgängen. Versuche mit Na-Arsenit (Mumm) 1679. — Verflüchtigung von As (Guntz u. Broniewski) 1891. — Kolloidale As-Lsg. (Auger) 2023. — Reduktion des Arsen-tri- und -pentasulfids zum Arsendisulfid (Ehrenfeld) 2024.

Antimon.

Verb. von Antimonsulfat mit Erdalkali-sulfaten u. mit Silbersulfat (Rühl) 525.

Kohlenstoff.

Oxydierende u. entfärb. Lsgg. des Graphits (Dejust) 439. — Änderungen der Verbindungstemp. von O u. amorphem C (Manville) 1051. — C bei hohen Tempp. und Drucken (Parsons) 1888.

Silicium.

Silicate. Kolloidchemie (Jordis) 1148. 1480. — Darst. von Silicaten (Stein) 1216. — Verbindungsformen 8-wert. Basen mit 2-wert. SS. etc. (Ulffers) 1806. — Verbrennungswärme von Si u. SiC (Mixer) 1480.

Wasserstoff.

Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs (Paschen) 518; (Stark) 1148. — Darst. von H mittels Fe und CO₂ (Bruno) 1148. — Absorption von H durch dünne Metallschichten (Heald) 1586.

Metalle.

Einfl. von Zug auf die elektr. Leitfähigkeit von Metallen (Williams) 15. — Elastizitätsmodul von Metallen (Grüneisen) 15. — Reversible Metallfällung in wss. Legg. (Mc Phail Smith) 206. — Spez. elektr. Widerstand reiner Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temp. (Nicolai) 288. 514. — Diffusion von Metallen in Hg (Wogan) 514. 1148. — Fällung von Metallsulfiden (Padoa und Cambi) 1218.

Kalium.

Atomgewicht von K (Richards u. Mueller) 125. 489; (Richards u. Staehler) 489. — Brechungsindizes von gasform. K, Zn, Cd, Hg, As, Se und Te (Cuthbertson u. Metcalfe) 126. — Kalium- u. Natriumammonium (Joannis) 284. — Lichtelektr. Ermüdung v. Alkalimetallen (Bergwitz) 489. — Löslichkeit eines Gemisches von KBr u. KJ (Lami) 576. — β -Strahlen von K (Campbell) 1047. — Wirkung einiger Körper auf KJ (Száilárd) 1806. — Dampfdruck von wss. Nitratslagg. (Lincoln u. Klein) 1481.

Natrium.

Volumenänderungen bei Umwandlungen im System Na₂S₂O₃·5H₂O (Dawson u. Jackson) 284. — Chem. Einw. der Kathodenstrahlen (Störba) 878. — Elektrolyse von aufgel. NaNO₃ durch Wechselstrom bei 47 Perioden (Couchet und Chauffat) 577. — Variation der Krystalltracht des NaCl (Körbs) 666. — Phasenbeziehungen im System Natriumcarbonat u. W. (Wells u. Mc Adams jr.) 775. — Kautschikierung der Soda (Walter) 775. 1889; (Wegscheider) 775. 1889. — Viskosität von Salzlsgg. (Getman) 1051. — Magnet. Drehung von Na-Dampf an den

D-Linien (Wood) 1148. — Natriumselenide (Mathewson) 1149. — Elektrolyse von NaCl mit Diaphragma (Briner) 1806.

Ammonium.

Ammonium (Moissan) 16.

Thallium.

Thallium (Thomas) 440. — Thalliumoxyde (Rabe) 1218. — Thalliumsulfat u. -selenat (Tutton) 1807. — Thalliumsulfide, -selenide und -telluride (Pélabon) 1889. — TI-Salze (Stortenbeker) 1587.

Rubidium.

Alkalioxyde (Rengade) 16. 1149. 1587. — Rubidiumsperoxyd (Rengade) 17. — Pseudohexagonale Symmetrie d. RbNO₃ (Jaeger) 1052. — Bildungswärmen der Alkalioxyde (Rengade) 1806.

Lithium.

Dissoziation von Lithiumsilicaten (Derome) 284. — Borate (Dukelski) 878. — Darst. von wasserfreiem Lithiumoxyd u. dessen Lösungswärme (de Forcrand) 577. — Lithiumorthophosphate (Quartaroli) 776. — Gleichgewicht im System: W., A, Li₂SO₄ und (NH₄)₂SO₄ (Schreinemaker) 2024.

Calcium.

Kalkstickstoff (Bredig, Fraenkel u. Wilke) 1219. — Erhitzen von Gips (Davis) 2025. — Elektrochem. Darst. von Ca (Bürgel) 17. — Chlorkalk (Ditz) 18. — Saure Sulfate (D'Ans) 18. — Phosphoreszenz manganhaltiger Ca-Verbb. (Bruninghaus) 285. — Rk. zwischen CaCO₃ u. Chlorwasser (Richardson) 874. — B. von Calciumcyanamid u. Calciumcarbid (Rudolf) 515. — Isomorphie des CaSO₄ mit Baryt u. Cölestin (Sommerfeldt) 577. — Existenzbedingg. der Ca-Na-Carbonate (Wegscheider und Walter) 776. — Dissoziation von CaCO₃ (Zavriew) 1219. — Calcium (Pratt) 1808. — Calciummetall (Muthmann etc.) 1390. — Porzellanfarben (Muthmann etc.) 1391. — Kalk, Salpetersäure u. W. (Cameron u. Robinson) 1481. — Ammoniumsungenit (Bell u. Taber) 1892. — CaSO₄ in wss. Legg. von NaCl (Cameron) 1892.

Barium.

Verh. des Schwerspathes bei höh. Temp. (Doeltz u. Mostowitsch) 687. — Einw. von konz. HCl u. HNO₃ auf BaCl₂ u. Ba(NO₃)₂ (Vitali) 1808.

Strontium.

Bildungstemp. der Carbide von Sr u. Ba (Kahn) 18. — Spektrum von Sr im Orang. u. Roten (Jechel) 1888.

Magnesium.

Redukt. v. MgO durch Kohle (Lebeau) 19. — Phosphate von Mg u. Fe (Cameron u. Bell) 965. — Reduzierbarkeit v. MgO durch C (Slade) 1052. — Passive Erscheinungen beim Mg (Lohnstein) 1909.

Aluminium.

Rk. zwisch. K-Al-Sulfat u. einem Bromid-Bromat-Gemisch (Gooch und Osborne) 1482. — Doppelverbb. von Al_2S_3 mit dem Sulfiden von Mn, Fe, Cr, Ni, Co u. Mg (Houdard) 19. 285. — Aluminiumkalksilicate (Boudouard) 206. — Hydrate v. Aluminiumfluorid (Mazzucchelli) 515. — Löslichkeit v. Tonerde in Aluminiumsulfid u. v. MgO in Mg-Sulfid (Houdard) 518. — Aluminiumnitrid (Fichter) 687. — Einwirkg. v. Si auf Al (Vigouroux) 1220. — Aluminiumamalgam (Van Deventer) 1482. — Aluminiumcarbid (Matignon) 2025.

Beryllium.

Berylliumchromate (Glassmann) 375. — Bivalenz des Berylliums. Beryllumpikrat (Glassmann) 777.

Cer.

Cerhydrazat (Barbieri) 126. — Darst. von Cersalzen, Cerijodat (Barbieri) 206. — Darst. von Cerosalzen aus Cerdioxyd (Marino) 875. — Veränderungen in den Spektren der seltenen Erden (Langlet) 1310. — Absorptions- u. Reflexionsspektren seltener Erden (Muthmann, etc.) 1891.

Neodym.

Verarbeitung der Monasitrückstände auf grünes Neodymchromat u. reine Cersalze (Orlew) 375.

Praseodym u. Holmium.

Kathodische Phosphorescenz v. komplexen Systemen. Paralyisierende Wrkg. von Erregern etc. (Urbain u. Sel) 880. Holmium (Langlet) 1309.

Zirkon.

Zirkoncarbid aus natürl. Zirkonerde (Wedekind) 687. — Sulfate der Zirkonerde

(Hauser) 668. — Einwirkg. v. Cl u. Chlorschwefel auf Oxyde (Bourion) 880.

Chrom.

Neue Chromvarietät (Binet du Jassonneix) 19. 1220. — Verb. d. 5-wert. Cr (Weinland u. Fiederer) 20. — Chromichlorid (Bjerrum) 207. 1487. — Hydrogel von Cr_2O_3 , CrO_3 (Meerburg) 285. — Isomerie der Chromsulfate; versteckter Zustand (Colson) 876. — Reduktion d. Chromsäure (Luther u. Rutter) 376. — Normale Kaliumdoppelchromate (Gröger) 516. — Chromate u. Chromsäure in wss. Lsg. (Spitalsky) 869. — Dichlorochromibromid u. Dibromochromibromid (Bjerrum) 777. 1591. — Entwässerungsprodd. des Dichlorochromichlorids (Bjerrum) 777. — Chromchloridpyridin (Pfeiffer) 778. — Monochlorochromsulfat (Weinland u. Schumann) 881. — Diaquatetramminchromsalze (Pfeiffer) 966. — Rk. zwischen Äthylbromid u. Silberchromat (Jaques) 1220. — Chrom-Doppelphosphate (Cohen) 1810. — Molekul. Leitfähigkeiten v. Chromsulfaten (Colson) 1810. — Polymorphie des Rubidiumdichromate (Stortenbeker) 1588. — Verb. von Salzen der Dichlorochrombase mit NH_4 -Salzen (Weinland u. Schumann) 1589. — Bisäquochromsalze (Pfeiffer) 1589. — Dirhodanatetetramminchromsalze (Pfeiffer und Tilgner) 1828. — Chromate u. Dichromate in wss. Lsg. (Lundberg) 1829. — Hydroxypyridinchromsalze (Pfeiffer) 1892. — Dihydroxodiaquodiamminchromsalze (Werner u. Dubeky) 1894.

Eisen.

Modifikationsänderung des FeS (Rinne u. Boeke) 20. — 2:1-Ferroferrioxyd (Hauser) 20. — Salze v. Roussin (Bellucci u. Carnevali) 378. 967; (Bellucci u. Cecchetti) 378. — Potentiale des Fe und die Passivität des Metalls (Haber und Maitland) 878. — Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Festlegung eines Systems spektroskopischer Normalen (Buisson u. Fabry) 878. — Eisensulfat (Recoura) 441. 778. — Aufnahme vom Stickoxyd durch Lsg. von Ferro-, Nickel-, Kobalt-, u. Mangansalzen (Häfner) 516. — Doppelposphate des Ferri-Eisens u. des Al (Cohen) 517. — Ultramikroskop. Unters. des $Fe(OH)_3$ -Hydrosols (Dumanski) 671. — Rosten des Fe (Moody) 881; (Danstan) 881. — Verhalten von Fe zu Pb, Bi, Ti, Cd (Isaac u. Tammann) 882. — Fe_2B , FeB ,

(Binet du Jassonneix) 1052. — Ferrosulfathydrate (Fraenckel) 1220. — Passivierung, Passivität u. Aktivierung von Fe (Heathcote) 1811. — Hydrolyse v. FeCl_3 (Malfitano und Michel) 1890. — Roter Teil des Eisenbogenspektrums (Kochen) 1483. — Autoxydation des in W. gelösten Ferrobicarbonats (Just) 1591. — Anodisches u. kathodisches Verhalten von Eisenspiegeln; Passivität des Fe (Müller u. Koenigsberger) 1591. — Reduktion der Ferri- u. Chromichloride mit Ca (Hackspill) 1688.

Zink.

Reduktion von ZnO (Doeltz u. Graumann) 517. — Käuf. Schwefelzink (Coffignier) 1149. — K-Ammonozinkat (Franklin) 1221. 1772.

Thorium.

Thorium-Cer-Mischungen (Meyer u. Anschütz) 285. — Darst. wasserfreier Metallbromide aus den Oxyden (Bourion) 1053. — Strahlung der Thoriumprodd. (Hahn) 1150. — Elektrolyse von Thoriumnitrat (Angelucci) 1891.

Radiothorium.

Zerfallskonstante v. Radiothorium (Blanc) 21. — Radioaktivität v. Thoriumsalzen (Boltwood) 1892. — Ionenbeweglichkeit und Wertigkeit von Thorium X (Hoffmann) 1892.

Mangan.

Atomgew. von Mn (Hinrichs) 578. — Löslichkeit von KMnO_4 (Worden) 778. — Manganboride MnB u. Mn_2B (Binet du Jassonneix) 967; (Wedekind) 1592. — Perchlorate u. Permanganate der Alkalien u. des NH_4 -Radikals (Barker) 1053. — Permangansäure (Muir) 1484. — Einw. von HCl auf MnO_2 (Holmes) 1727.

Kobalt.

Kobaltinitrite (Hofmann u. Burger) 1053. — Mehrkernige Metallammoniake (Werner) 21. — Spontane Oxydation von Kobalhydroxyd in alkal. Lsg. (Job) 208. — Stereoisom. Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze (Werner, Fröhlich) 286. — Kobaltkaliumkobaltit (Bellucci u. Dominici) 578. — Farbenwechsel v. Co- u. Cu-Chlorid in Lsg. (Benrath) 671. — Hydroxopentamminkobaltisalze (Werner) 1895. — Hydroxonitrotetramminkobaltisalze (Werner) 1897. — Hydroxo-aquotetramminkobaltisalze (Werner) 1897. — Chloronitrotetramminkobaltisalze 1898.

Nickel.

Höheres Oxyd des Ni (Bellucci u. Clavari) 209. 441. — Saure Funktion des Nickeldioxyds (Bellucci u. Rubegni) 379. — Period. Erscheinung bei der Elektrolyse von Ni-Salzen (Thiel u. Windelschmidt) 379. — Verb. von Ni u. Co mit B (Binet du Jassonneix) 1052. — Sekundäre X-Strahlen u. das Atomgew. von Ni (Barkla u. Sadler) 1890. — Thermoelektrizität des Ni (Pécheux) 1728. — Rkk. des Nickelbades (Brochet) 1728.

Uran.

Totale Ionisation von Gasen durch α -Strahlen von Uran (Laby) 127. — Darst. von Uranosalzen (Aloy u. Anber) 883. — Katalyse mittels Ur-Salzen im Sonnenlicht (Bacon) 1054. — Wrkg. von Kathodenstrahlen auf einige Stoffe (Jorissen u. Ringer) 1221. — Strahlung des Uran-X (Levin) 1893. — Uranoverbb. (Colani) 1772.

Radium, Aktinium, Emanium etc.

Einw. hoher Temp. auf Radiumemanation u. ihre Zerfallprodd. (Makower u. Russ) 128. — Wrkg. der Radiumstrahlen (Jorissen u. Ringer) 287. — Versuche mit β -Strahlen von Radium E (Schmidt) 441; (Meyer u. von Schweidler) 672. — Radiumemanation (Ramsay) 518; 519; (Cameron u. Ramsay) 1150. 1775. — Einfluß von Druck auf die Strahlung von Ra (Eve u. Adams) 519. — Radioaktive Substanzen (Marchwald) 671. — Atomzerfallshypothese (Hahn) 672; (Levin) 672. — Zerfallskonstante von Radium D (Meyer u. v. Schweidler) 672. — Erste Zerfallsprodd. des Aktiniums (Emaniums). Neue Emanation. B. von He aus Aktinium (Giesel) 1151. — Eigenschaften des Ra-Atoms (Riecke) 1221. — Emanation aus Ra-Salzen bei verschiedenen Temp. (Kolowrat) 1222. — Beziehung zwischen U u. Ra (Soddy u. Mackenzie) 1222. — Atomgewicht des Ra (Curie) 1812. — Zerfallsgeschwindigkeit des akt. Beschlages von Radium (Wilson u. Makower) 1898. — Radioakt. Element (Boltwood) 1592. — Umwandlung der Ra-Emanation (Rämelin) 1592. — Radium. Zus. der Metalle (Faust) 1963. — Durchgang der β -Strahlen des Aktiniums durch Materie (Schmidt) 1963.

Indium.

Atomgewicht des Indium (Mathers) 209.

Blei.

Chem. Gleichgewichte bei der Rk. zwischen Bleisulfid u. seinen Oxydationsprodd. (Schenck u. Rassbach) 209. 520. — Radioaktives Pb; Grignards Rk. als analyt. Hilfsmittel (Hofmann u. Wölfl) 287. — Kolloidale Bleisäure (Bellucci und Parravano) 288. — Bleiselenid (Pélabon) 379. — F. der Bleiglätte (Doeltz u. Mostowitsch) 442. — Reduktion von Bleioxyd, Kupferoxyd u. Zinnstein d. beigemengte Kohle (Doeltz u. Graumann) 442. — Adsorbierende Wrkg. des Bleisulfids (Rosenthaler) 1054. — Löslichkeit von Pb-Verbb. in W. (Pleissner) 1055. — Radioaktivität des Pb u. anderer Metalle (Mc Lennan) 1812. — Säurefunktion von Plumbihydrat (Parravano u. Calcagni) 1901. — Radioaktivität des Pb u. seiner Salze (Geitel u. Elster) 1963. — Löslichkeit v. PbSO_4 in konz. Lsgg. von NH_4 -Acetat (Fox) 1964.

Quecksilber.

Löslichkeiten von HgCl_2 in Lösungsmittelgemengen (Dukelaki) 28. — Mercurhyponitrit (Rây) 28. 1228. — Zers. von Mercur- und Silberhyponitrit durch Wärme (Rây u. Gaiguli) 28. 1228. — Wrkg. von metallischem Al auf unl., bzw. wl. Hg-Verbb. (Reichard) 448. — Darst. von Hg_2O , bzw. Hg in kolloidaler Form enthaltenden Lsgg. (Hoffmann) 499*. — Hydro- u. Organosole der Metallsulfide (Lottermoser) 520. — Ammoniummercuribase (Gauduchon) 579. 780. — Ammoniumamalgam (Mc Phail Smith) 779. 1829; (Coehn) 967; (Travers) 1777. — Formulierung von Mercurchlorid, -bromid, -jodid, Cuprochlorid u. Chloriden des Tl u. der Alkalien (Beckmann) 1223. — Quecksilberdibromid (Vicario) 1224. — Calorimetrie und Kryoskopie von Quecksilberjodid (Guinchant) 1813. — Struktur einiger Linien im Spektrum des Hg-Dampfes (Galitzin) 1393. — Doppelnitrite v. Hg u. den Alkalimetallen (Rây) 1394. — Quecksilbertripelsalz (Brückner) 1394. — Weißer Hg-Präzipitat (Schmidt) 1593. — Quecksilberperoxyd (Pellini) 1688. — Jodomercurate (Duboin) 2025.

Silber.

Darst. des festen ammoniakal. Silbernitrats (Castoro) 880. — Darst. kolloidalem Silbers (Castoro) 578. — Einw. von Ozon auf metallisches Silber u. Quecksilber (Manchot u. Kampschulte) 578. — Quant.

Synthese von AgNO_3 u. die At.-Gew. von N u. Ag (Richards u. Forbes) 672. — Gleichgewicht $\text{Ag}(\text{met.}) + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$ (Bose) 781. — AgNO_3 . Calorimetrie bei hoher Temperatur (Guinchant) 888. — Polarisationsspannungen von AgNO_3 -Lsgg. (Wilkinson u. Gillett) 967. — Zweiwertiges Silber (Barbieri) 1224. — Silber (Vigouroux) 1225. — Elektrolyse verd. Lsgg. von AgNO_3 u. Silberoxyd. Ag als Alkalimetall (Leduc u. Labrouste) 1818. — Silbermercuromercurinitrate (Rây) 1894. — Ausglühen von Münzsilber (Walker) 1462.

Kupfer.

Silicierungsagrenze des Cu (Vigouroux) 24. 881. — Cuprojidid (Barbieri) 128; (Guichard) 781. 1683. — Cuproammoniumsals (Horn) 211. 1964. — Kupfertellur (Chikashigé) 380. — Einw. von SiCl_4 auf Ag u. Cu (Vigouroux) 881. — Kupfernitril (Rây) 881. 1225. — Rkk. in fl. NH_3 (Fitzgerald) 521. — Kupfersuperoxyd (Moser) 674. — Krystallographie von Kupfersulfat (Boeris) 675. — Kupfersuperoxyd u. katalyt. Zers. von Hypohalogenitlsgg. durch Cu (Müller) 782. — Nasse Reduktion von CuS zu Cu_2S (Weinland u. Storz) 782. — Beobachtungen über komplexe Carbonate (Wood u. Jones) 782. — Kupferspiegel (Chattaway) 1814. — Cupritkristalle in alter Fehlingscher Lsg. (Cornu) 1965.

Polonium.

Gasförmige Umwandlungsprod. des Poloniums (Greinacher u. Kernbaum) 24. — Ladungseffekte an Poloniumpräparaten (Aschkinass) 1965.

Cadmium.

Reduktion von CdO (Doeltz u. Graumann) 518. — Gegenseitige Mischbarkeit der Cadmiumhalogene (Nacken) 129. — Emissionsspektren des Glimmstromes in Cd- und Zn-Dämpfen (Pospelow) 1484. — Verhalten von Metallelektroden gegen Cd- u. Zn-Dämpfe (Pospelow) 1484. — β -Cadmiumjodid (Snell) 1728.

Zinn.

Flammenspektrum des Sn (von der Seipen) 211. — Verbb. von Stannisulfat mit Metallsulfaten (Weinland u. Kühl) 524.

Molybdän.

Reduktion der Molybdänsäure in Lsg.

durch Mo; Titrierung von reduz. Legg. durch Permanganat (Guichard) 211. — Fluoride des 6-wert. Mo (Ruff u. Elsner) 448. — Vereinigen der Sesquioxide mit sauren Molybdaten (Hall) 521. — Verb. von Molybdänsäuren mit Sulfaten (Weinland u. Kühl) 525. — Cyanid des 5-wert. Mo (Rosenheim) 675. — Komplexbildung in Molybdänsäureleg. (Grossmann) 675. — Reduktion von Mo- u. Va-Säuren (Chapman u. Law) 740. — Verb. von Si u. Mo (Defacqs) 788. — Eine Mo-U-Verb. (Lancien) 784. — Radioaktivität des Uranylmolybdat (Szilárd) 1814. — Verhalten von Molybdänsäure in dem Zn-Reduktor (Randall) 1598. — Silicide: MoSi_2 , WSi_2 , TaSi_2 (Hönigschmid) 1966.

Wolfram.

Wolframsilicid (Defacqs) 24. — F. des reinen Wo (v. Wartenberg) 884. — Elektrolyt. Reduktion der Wolframsäure (Leiser) 1965.

Titan.

Sechswertiges Ti (Faber) 211. — Verb. des Titansulfats mit Erdalkalisulfaten (Weinland u. Kühl) 524. — Streifenspektrum von Titanoxyd (Fowler) 1894. — Komplexe Salze des TiO_2 (Massuccelli) 1894. 1484.

Vanadin.

Komplexe Verb. des 5-wert. V mit 4-wert. Elementen (Prandtl u. Rosenthal) 212. — Doppelsulfate der Hypovanadinsäure (Gain) 881. — Vanadinselenverbindungen (Prandtl u. Lustig) 444. — Verb. der Hypovanadinsäure mit Sauerstoffsäuren (Gain) 580. — Darst. von Metallen der seltenen Erden u. Erdsäuren (Muthmann u. Weiss) 1151. 1890. — Divanadylhypophosphit (Mawrow) 1225. — Redukt. von Vanadiumpentoxyd (Mdivani) 1814.

Niob.

Chlorierte u. bromierte Niobate u. chlorierte Tantalate (Weinland u. Storz) 528. — Niob, Tantal u. Ti (Giles) 1056. — Columbium oder Niobium, Glucinium oder Beryllium (Nicolardot) 1152.

Tantal.

Spez. Widerstand u. Temperaturkoeffiz. des Tantals (v. Pirani) 525. — Tantalchlorür (Chabré) 25.

Gold.

Chemie des Goldes (Campbell) 676. —

Harter u. weicher Zustand in duktilen Metallen (Beilby) 884. — Elektrochem. Verhalten des Au u. seine Passivität (Coehn u. Jacobsen) 1829. — Optische Eigenschaften kolloidaler Au-Legg. (Mie) 1967.

Platin.

Platinamalgame (Lebeau) 25. — Katalyt. Wrkg. kolloidaler Metalle der Pt-Gruppe (Paal u. Gerum) 213; (Paal u. Amberger) 218. — Platinsilicid (Lebeau u. Novitzky) 1056. — SiPt u. ein Doppelsilicid von Pt u. Cu (Vigouroux) 1814. — Elektrolyt. Oxydat. des Pt (Marie) 1895. — Emulsionen aus Amalgamen (Lebeau) 1593. — Krystallisiertes Pt (Limmer) 1729. — Zerlegung des Pt durch Wechselstrom (Gross) 1729. — Dihydroxotetramminplatinverb. (Werner) 1895. — Best. der Ausdehnung des Pt (Scheel u. Heuse) 1962.

Osmium.

Einw. des Osmiumperoxyds auf l. Metalljodide (Orlow) 2025.

Ruthenium.

Ruthenium- NH_3 -Verb.; Theorie d. Hydrolyse (Werner) 381.

Legierungen.

Legierungen von Fe mit Sn u. Au (Isaac u. Tammann) 26. — Metallographie (Guertler) 26. — Cu-Legierungen (Guillet) 27. — Legierungen von Ni und Sn (Guillet) 27. 1487; (Vigouroux) 214. 580. 1057. 1815. — Metalllegierungen (Drapier) 883. — Elektr. Leitfähigkeit der Legierungen (Guertler) 883. 786. — Beziehungen zwischen Diagramm und Biegsamkeit binärer Legierungen (Guillet) 525. — Legierungen des Cu mit Ni u. Au. Die elektr. Leitfähigkeit der festen Metallsgg. (Kurnakow u. Shemtshushny) 677. — Legierungen von Co mit Sn (Ducelliez) 784. 1815. 1487. — Platinlegierungen (Doerincel) 785. — Legierungen des Fe mit Pt (Isaac u. Tammann) 882. — Ternäre Legierungen von Pb, Mg, Sn (v. Vegesack) 885. — Legierungen des Sb mit Mn, Cr, Si, Sn; des Bi mit Cr u. Si; des Mn mit Sn u. Pb (Williams) 886. — Legierungen (Sieverts) 1225. — Potential u. Natur von Metalllegierungen (Fuschin) 1815. 1967. 2026. — Elektr. Widerstand von schlecht leitenden Legierungen bei sehr hohen u. tiefen Temp. (Niccolai) 1895. — Ter-

näres System Pb-Cd-Hg (Jänecke) 1486.
— Konstitution von Al-Bronzen (Curry)
1594. — Zugfestigkeit von Cu-Al-Legierungen (Curry u. Woods) 1594. —
Legierungen von Sb-Pb (Gontermann)
1733. — Tellur-Sn-Legierungen (Fay)
1729. — Legierungen des Fe mit Cr

(Treitschke u. Tammann) 1732. —
Legierungen von Cu u. Bi (Jeriomia)
1732. — Legierungen des Fe mit Mo (Leutsch
u. Tammann) 1730. — Legierungen des
Zn mit Cd (Hindrichs) 1733. —
Legierungen des K mit Al, Mg etc. (Smith)
2029.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Opt. Wrkg. ungesättigter Atomgruppen
in unmittelbarer Nachbarschaft (Nasini)
83. 288. 677. — Substanzen mit einer
leicht lösbaren, einfachen C-N-Bindung
(Mohr) 580. — Organ. Chemie (Wedekind)
677. — Lichtabsorption u. chem. Kon-
stitution organ. Verb. (Ley) 968. —
Fluor in seinen organ. Verb. (Swarts)
1488. — Organ. Lösungsmittel von C-
Arten (Ostrowsky) 1488. — Stel-
lungsisomerie u. Verbrennungswärmen
(Henderson) 1595. — Aufgaben der or-
ganischen Chemie auf eigenem u. bio-
logischem Gebiet (Ciamician) 1777.
Entstehung kryst. Fl. durch Mischung v.
Substanzen (Vorländer u. Gahren) 27.

679. — Chem. Statik und Kinetik der
Hg-Äthylenverb. (Sand u. Breest) 888;
(Abegg) 2031. — Additions-gleichgewichte
des Äthylens (Sand) 1595. — Oxydation
von Diisobutyl mit K- u. Mg-Per-
manganat (Prileshajew) 2032.

Physikal. Eigenschaften von fl. und festem
Acetylen (Mc Intosh) 968.

Alkohole und Äther.

Zusammendrückbarkeit u. Tension v. Ge-
mischen Methyläther u. SO₂ (Briner u.
Cardoso) 214. — Elektr. Leitvermögen
alkoh. Lsgg. in fl. HBr (Archibald) 737.
— Kryst. Eisenmethyle (Hofmann u.
Bugge) 1596.

Entflammbarkeitsgrenze der Gemische von
Ä. u. Luft (Boudouard u. Le Chatelier)
29; (Meunier) 29. 289. — Verb. von AlBr₃
mit Ä. (Plotnikow) 138. 2030. — Katalyt.
Dehydratation v. Alkoholen durch amor-
phen P u. Phosphate (Senderens) 289.
— Rk. zwisch. TiCl₄ u. Ä. (Ellis) 385.
— Chlorierung des diffundierten Äthyl-
alkohols (Swarts) 581. — Temperatur-
erhöhh. einer Chlf.-Ä.-Mischung (Rosen-
thaler) 969. — Katalyse der Alkohole
durch P u. Phosphate; Darst. d. Olefine
u. Cyclohexen (Senderens) 1154. — Ent-
wässern von Ä. mit Kalk (Kailan) 1489.
— Calorimetr. Studien (Winkelmann)
2030.

Acetylchlorid u. HCl als Reagenzien zur
Unterscheid. einatomiger aliph. Alko-
hole (Henry) 680.

Unterscheid. sekund. u. tert. aliph. Al-
kohole mit Brom (Henry) 680. — Äthylen-
oxyd (Henry) 1059. — Einw. von HCl
auf Isobutylenoxyd (Kassuski) 1819. —
Trimethylcarbinol u. W. (Paternò u.
Mieli) 1896. 2031. — Disekundäres Bu-
tylenmonochlorhydrin (Henry) 1489.

Synthese des sekund. Isoamylalkohols
(Henry) 889. — Propylenoxyd (Henry)

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogen- derivate.

Berechnung v. physikal.-chem. Konstanten
(Redgrove) 677. — Thermochem. Kon-
stanten (Redgrove) 1831.

Methangleichgewicht (Mayer u. Altmayer)
28. — Zers. der gasförmigen KW-stoffe
beim Glühen mit fein verteiltem Äther
(Kusnezow) 445. — Gleichgewichtsiso-
merie beim Erhitzen der Bromide
C₂H₅Br u. C₂H₅Br (Faworski) 1057.
— Äthylchloridbildung (Kailan) 1153.
— Hexyl- u. Octylfluorid (Paternò u. Spal-
lino) 1153. 1881. — Gefrierpunkt des
Gasolins (Cabot) 1154. — Ionisations-
kurve von Methan (Bragg u. Cooke)
1396. — Methyl-derivate von Äthyl-
alkohol (Henry) 1683. — Alkylchloride
(Dehn u. Davis) 1777.

Rkk. des NaNH₂ (Meunier u. Desparmet)
29. — Katalyt. Rkk. (Ipatjew u. Szdzo-
wecky) 138. — Magnetische Drehung
von Hexatrien; Beziehung zu Bal. (Per-
kin) 216. — Addition von unterchloriger
S., (HO)Cl an Äthylenbindung (Henry)

1820. — Symmetr. Dimethyläthylenoxyd (Henry) 1320.
 Synthesen mit Verbb., die die Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot$ enthalten (Henry) 445.
 — Darst. unsymmetr. Halohydrine u. Eigenschaften der entspr. Äthylenoxyde (Fournau u. Tiffeneau) 1320. — Isomerisationspunkt der Pinakolinalkoholderivv. (Delacre) 1684. — Isomerisationen der Pinakonderivv. (Delacre) 1901.
 Pentamethyläthylalkohol u. Hexamethyläthan (Henry) 680. — Synthese von Dimethoxyheptan-1,7 (Hamonet) 885.
 Cholesterin (Windaus) 290. — Substanzen mit 3 verschied. fl. Phasen (Jaeger) 1321. — Umlagerung des Cholestens (Mauthner) 1597. — Phytosterin (Windaus u. Hauth) 1598. — Estersalze der Fettsäuren mit den beiden Phytosterinen u. Cholesterinderivv. (Jaeger) 1684. — Phytosterin aus *Echinophora spinosa* (Tarbouriech u. Hardy) 969.
 Direkte Hydrierung von Allylverbb. (Sabatier) 80. — Wärmetönung bei der Leg. von ungesätt. Verbb. in CCl_4 ; Reaktionswärme bei der Br-Addition (Luginin u. Kablukow) 183. — Geschwind. der Addition von Jod an Allylalkohol (Hers u. Mylius) 582.
 Methyläther der Allyl- u. Propargylcarbinole (Lespieau) 885.
 Einw. von Jodzinkallyl auf Anhydride einbas. SS. (Saizew) 1059.
 Verseifung der Ester mehrsauriger Alkohole (Kremann) 886.
 Dioxyäthylen (Paternò u. Spallino) 290. — Ringester aus Äthylenglykol u. aus Glycerin (Bischoff) 535.
 Schwefelsäurehydratation der Äthylenoxyde (Henry) 787. — Einw. von Essigsäureanhydrid auf Diisobutylenglykol (Prileschajew) 2031.
 Tertiärer Pinakolinalkohol (Delacre) 214. — Oxyd des Tetramethyläthylens (Delacre) 889. — Asymmetr. Derivv. von Hexandiol-1,6; Heptamethylenglykol (Dionneau) 1059. — Pinakon des Diäthylketons (Samec) 1154. — Hydrolyse des Tetramethyläthylenbromhydrins (Delacre) 1902.
 Hexamethylenglykol (Slawjanow) 184. — Darst. v. Glykolen aus Ketonalkoholen durch Einw. magnesiumorgan. Verbb. (Franke u. Kohn) 1599.
 Verseifung der Essigsäureester des Glycerins (Meyer) 1155. — Organ. Verunreinigungen des Glycerins (Bergh) 1783.
 Verseifungsprozeß (Stritar u. Fanto) 526. — Theorie der Verseif. (Marcusson) 788.

Mineralsäureester.

Darst. von Dinitroglycerin (Zentralstelle für wissenschaftl.-techn. Unterr.) 116*. — Organ. Nitrate (Klason u. Carlson) 1226. — Alkal. Verseifung von Alkyl-nitraten (Carlson) 2033; (Klason u. Carlson) 2033.

Schwefel-, Selen- u. Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Einfl. von HgJ_2 auf die B. von Sulfoniumjodiden (Hilditch u. Smiles) 1822.
 Über die Einw. von Na-Arsenit auf Na-Äthylthiosulfat (Gutmann) 583.
 Äthylthioglykolsäure (Ramberg) 447. — Konstitution der Thioamide (Bilimann) 1778. — Gebundene schweflige Säuren (Kerp u. Baur) 970. 971.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Herst. v. Tetranitromethan (Claessen) 866*. — Chlormethylnitrolsäure (Ponsio) 890.
 Krystallograph.-chem. Unters. der Halogenide aliph. Ammoniumbasen (Wagner) 129. — Darst. quart. Ammoniumbasen mittels Alkali aus Additionsprodd. tert. Amine mit Alkylendibromiden (Lucius) 789. — Einw. v. n-Propylchlorid auf Äthylamin (Comanducci u. Arena) 1896. — Gleichgewichtsbest. in wss. Legg. von Aminen, Pseudosäuren u. Basen, v. Lactonen (Moore) 1490. — Komplexverbb. des opt.-akt. l-Propylen-diamins (Tschugajew u. Seokolow) 1600. — Prim. n. Oxy- u. Äthoxybutylamine (Henry) 1688. — Verh. v. Alkyl am N gegen sd. HJ (Goldschmidt) 1902.
 Aminoalkohole mit prim. Alkoholgruppe (Gault) 1060. — Darst. von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen (Kohn) 1226; (Kohn u. Giacconi) 1227. — Aminoalkohole (Riedel) 2008*.
 Diacetonamin (Kohn) 2034.
 Darst. von Alkylhydrazinen (Stollé) 680.
 Zwei isomere α,β -Dialkylhydroxylamine (Jones) 1601.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Trimethylplatinimethylhydroxyd u. Salze (Pope u. Peachy) 30. — Einw. v. Alkyl-Zn-Jodiden u. Alkyl-Mg-Jodiden auf Salpetrigsäureester u. Nitroparaffine (Bewad) 681. — Einw. des Zinkäthyls auf Nitrosylchlorid (Bewad) 1156.
 Einfl. v. Lösungsmitteln auf d. Claisensche Kondens.; Katalyt. Wrkg. v. Ä. u. tert. Basen auf diese Rk. u. die B. v. Organo-

magnesiumverb. (Tingle u. Goraline) 30. — Verb. v. Organomagnesiumverb. gegen Oxime u. deren O-Äther (Busch u. Hobein) 31. — Dimagnesiumverb. des Dibrompentan-1,5 (Grignard u. Vignon) 681; (v. Braun) 1831. — Konstit. der Organomagnesiumderiv. (Blaise) 1060. — Umwandlung individueller Organomagnesiumverb. in Aminokomplexe (Tschelinszew) 1230.

Aldehyde.

Darst. von Aldehyden (Badische) 655*.

Rkt. des Formaldehyds bei Ggw. von konz. H_2SO_4 (Dits) 32. — Einw. von Mg-Amalgam auf Aldehyde (Kling u. Roy) 290. 1156. — Methylenverb. (Henry) 680. — N-haltige Derivv. der Formaldehydsulfoxylsäure (Badische) 760*. — Oxydierbarkeit der Fettaldehyde (spez. des Formaldehyds) (Cervello u. Pitini) 791. — Wrkg. von BaO , und H_2O , auf Formaldehyd (Lyford) 1897. — Kondensationsprodd. des Formaldehyds (Breslau u. Pictet) 1898. — Formaldehyd (Auerbach u. Barschall) 1784. — Licht u. Wärme bei der Aufbewahrung von Formaldehydsgg. (De Waal) 1735.

Äthylidenimin u. Hexaäthylidentetramin (Delépine) 33. 891. — Chem. Lichtwrkgg. (Ciamician u. Silber) 886. — Einw. von $Mg(OH)_2$ auf Chloralhydrat (Roenthaler u. Reis) 891. — Konstitution der Methazonsäure (Meister) 1898. Darst. von acycl. Aldehyden (Bagard) 38. — Nonylaldehydemicarbazon (Harries u. Türk) 215. — Darst. von Propionaldehyd (Marchionneschi) 1231.

Umwandl. von Glycerinäthern in ungesättigtem Aldehyde (Sommelet) 35.

Kobaltdioximine (Tschugajew) 1600. — Kondensationsprodd. von Glyoxal und Isobutyraldehyd (Rosinger) 1602.

Herst. von Tetranitrodiglycerin (Claessen) 199*.

Ketone.

Kondensation von Ketonen u. Estern mit Chlormethyläthern; prim.-tert. Glykoläther u. Trioldiäther (Sommelet) 35. — α -Äthoxyketon (Sommelet) 35. — N-Alkylketoxime (Beckmann u. Scheiber) 1491; (Scheiber u. Wolf) 1967. 1968.

Chem. Lichtwrkgg. (Ciamician u. Silber) 215. 598. 972. — Darst. aliph. Orthoketonäther u. Orthosäureester (Reitter u. Hess) 688. 1060. — Methylierung v. Oximinoverb. (Ponzio u. Charrier) 684. — Brommethylnitrolsäure (Ponzio und

Charrier) 890. — Ketonacetale (Arbusow) 891. — Derivv. von Isositrosoketonen (Charrier) 1231. — Derivv. von Diaminoaceton (Franchimont u. Friedmann) 1232. — Pseudosäuren (Lundén) 1400. — Wrkg. von Na auf Aceton (Bacon u. Freer) 1603. — Reduktionskatalyse (Ipatjew) 2035.

Synthesen v. α,β -ungesättigten, acyclisch. Ketonen mittels gemischten Organometallderivv. des Zn (Blaise u. Maire) 891.

Pinakon des Pinakolins von Friedel u. Konstitution des gewöhnl. Pinakolins (Delacre) 888.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren u. chem. Konstitution der Phenylhydrazone u. Osazone v. α -Diketonen (Baly etc.) 1608.

Direkte Hydrierung von aliph. Diketonen (Sabatier u. Mailhe) 291.

Einw. von Äthylen- u. Propylendibromid auf die Di-Na-Verb. von Dimethylacetone (Bain) 85.

Kondensation der Na-Verb. von Acyloinen der Fettreihe mit Essigsäureestern (Bouveault u. Locquin) 86. — Tetramethyldioxyaceton (Henry) 387.

Säuren.

Krystallacide (Menschutkin) 1822. — Mol.-Gew. von Amidin in verschiedenen Lösungsmitteln (Meldrum und Turner) 1400. — Leitfähigkeit der Lsgg. organ. SS. in HCl u. HBr (Archibald) 1832.

Geschwind. der Hydrolyse von aliph. Amidin durch Alkali (Crocker u. Lowe) 291. 527.

Direkte Hydrierung von aliph. Carbylaminen (Sabatier u. Mailhe) 135. 1061. — Ameisensaures Zinnoxid u. seine Destillationsprodd. (Goldschmidt) 387. — Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und W., sowie Essigsäure u. W. (Kremann) 1822. — Darst. von Formamid aus Äthylformiat und NH_4OH (Phelps u. Deming) 1604.

Umwandlung der Ester der α -Bromfettsäuren in Ester der α -Jodfettsäuren (Bodroux u. Taboury) 387. 1689. — Berylliumacetate (Steinmetz) 528. — Essigsäureester (Henry) 584. — Darst. von Sulfoessigsäure u. ihren Salzen (Stillich) 654*. — Direkte Hydrierung der Säureanhydride der Methanreihe (Sabatier u. Mailhe) 892. — Entladung des Anions der Essigsäure (Preuner) 1823. — Flüchtigkeit verschiedener Essigestergruppen (Henry) 1604. — Chem. Kinetik des Diazoessigesters (Fraenkel) 1688. —

- Reinigung von Essigester (Inglis und Knight) 1969. — Einführung von SS. in das Diazoessigester-molekül (Bredig u. Ripley) 2087. — Hydrolyse von Amiden durch SS. (Acree und Nirdlinger) 2087.
- Zerspannungsspannung der Essig- und Propionsäure (Preuner u. Ludlam) 1828.
- Reagens der Fettchemie (Twitchell) 216.
- Hydrolyse des palmitinsäuren Na (Holde u. Schwarz) 447. — Gesättigte Fettsäuren aus ungesättigt. (Boehringer & Söhne) 1287*.
- Orthoester (Reitter u. Weindel) 898.
- Rk. des Oleins u. des Mercuriacetats in essigsaurer Lsg. (Leys) 887. — Einw. des J u. S auf mercurisierte Fettkörper (Leys) 1282. — Härten von Ölsäure (Halpern) 1401.
- H-Metalle bei Reduktionsrkk. (Fokin) 1824.
- Addition von Jod an Acetylsäuren (James u. Sudborough) 528.
- Monojodbehensäure (Farbenfabriken) 956*.
- Monobromfettsäuren (Farbenfabriken) 1080*.
- Monojodfettsäuren (Farbenfabriken) 1181*.
- Einw. von Tribrompropan auf Na-Malonester (Perkin u. Simonsen) 218. — B. von Δ^2 -Heptadiin- δ -carbonsäure (Perkin u. Simonsen) 221. — Einw. von Tribrompropan auf Na-Acetoessigester (Gardner u. Perkin) 222.
- Glykolsäurederiv. (Sommelet) 86. — Diglykolsäure u. Homologe (Jungfleisch u. Godchet) 898. — Hg-Salze organ. SS. (Donk) 1157.
- Inaktive Dilactylsäure (Jungfleisch u. Godchet) 186. — Antimonlactatdoppelsalze (Chem. Fabr. v. Heyden) 866*.
- Milchsäurefabrikation (Schäfer) 585.
- Stereoisomerie bei den ungesättigten α, β -acycl. SS. (Blaise, Bagard) 292.
- α -Methyl- β -isobutyläthylenmilchsäure (Raichstein) 1324.
- Oxalsäureimidchloride (Bauer) 228. — Kinetik der Zers. von Oxalsäure in konz. H_2SO_4 (Lichty) 293. — Gemischte Semiorthoxalsäureverb. (Lander) 447. — Deriv. des Molybdänperoxyds (Mas-zucchelli) 888. 2025. — Oxalhydroxamsäure (Paolini) 894. — Zersetzung von Hydraten von NH_4 -Salzen (Dehn u. Heuse) 1284. — Molekulargröße von Oxamid (Maselli) 1284. — Die Anode einer elektrolyt. Zersetzungs-zelle als Acceptor bei Autoxydationsvorgängen. Verss. mit Oxalsäure (Mumm) 1679.
- Doppelte Kobaltmalonate (Lord) 294. — Zerfall der Malonsäure in CO_2 u. Essigsäure (Lindner) 1908.
- Bernsteinsäure u. K-Salze (Marshall u. Cameron) 1785. — Isomere Dioxyimino-bernsteinsäuren (Wahl) 86. — Biuretreaktion (Tschugajew) 87. — Esterifizierung von Bernsteinsäure (Phelps u. Hubbard) 224. — Zinkchlorid bei der Esterifizierung der Bernsteinsäure (Phelps, I. K. u. M. A.) 1401.
- Elektrolyt. Zers. von Adipinsäure (Vanzetti) 2088. — Ringschließung von subst. Adipin- u. Pimelinsäuren (Blanc) 685.
- Korksäure (Zelinsky u. Gutt) 685. — Elektrolyt. Zers. von Korksäure (Vanzetti) 1061. 2088.
- Oxyfumar- u. Oxymaleinsäure (Wohl) 295; (Wohl u. Clausner) 299. — Zwischenprod. bei chem. Rkk. (Tafel) 902. — Anhydrid u. Anil der Oxymaleinsäure (Wohl u. Freund) 298.
- Ester-, Amid-, Anilid- u. p-Toluidinsäuren der Mesaconsäure (Anschütz) 186.
- Xanthoxalanil (Ruhemann) 686.
- Rk. zwischen Methylenchlorid u. Na-Malonester (Tutin) 894. — Dicarboxy-aconitsäuremethylester (Ruhemann) 1286.
- Anlagerungsprod. von zwei Dicarboxylglutaconsäureesterresten (Guthzeit) 1908.
- Asymmetr. Synthese der opt.-akt. Weinsäuren (Mc Kenzie u. Wren) 972. — Beziehung zwischen Absorptionsspektren u. opt. Drehungsvermögen der Weinsäuren (Stewart) 1806.
- Partielle Racemie (Ladenburg u. Fischl) 300.
- α, α' -Dioxysebacinsäure (Le Sueur) 1286. — Dioxyadipinsäure (Le Sueur) 1969.
- Amide der Brenstraubensäure (Wohl u. Lips) 299.
- Synthese von β -Ketosäureestern mittels Diazoessigester (Schlotterbeck) 685. — Einw. der Diazochloride auf die γ -Chloracetessigester (Favrel) 1061. — Einw. der α -Chloracetessigester auf Natriumcyanessigester (Chassagne) 1689.
- Synthese von unsubst. β -Ketonaminen (Moureu u. Lazennec) 87.
- Oxaleinsäure (Wohl u. Lips) 297.
- Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels NH_3 u. Aminen (Petrenko-Kritschenko u. Lewin) 448. — Isomere der Dehydracetsäure (Collie) 88. — Lacton der Triacetsäure (Tamburello u. Carapelle) 585.

Aminosäuren.

- Aminosäuren aus cycl. Iminen (v. Braun) 88. — Diazoaminoverb. Chem. Verh. der Deriv. der Carbonaminoazo-i-buttersäure (Bailey u. Knox) 798.
- Abscheidung von Glykokoll etc. (Siegfried) 1466*.

Dialkylbromacetamide aus Dialkylcyanessigsäuren (Hoering u. Baum) 1080*.
Cholineadmiunchlorid (Schmidt) 1882.

Entstehung von α -Amino- u. Iminosäuren (Stadnikow) 1156. — α -Naphthylisocyanate einiger Aminosäuren (Neuberg u. Rosenberg) 1157.

Natürl. Isomeres des Leucins (Ehrlich) 388. — Zerlegung der α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure in ihre opt. Antipoden (Locquin) 895. — Opt.-akt. α -Amino- β -methyläthylpropionsäuren und ihre Derivate; Identifizierung mit Isoleucin (Locquin) 896.

Aminotrimethyllessigsäure (Kohn und Schmidt) 2038.

Desaminocystin und Aminoäthandisulfid (Neuberg u. Ascher) 1156.

Verwandlung des l-Serins in d-Alanin (Fischer u. Baake) 1889.

Glutamin (Schulze u. Godet) 1736; (Seliger) 1904.

Inosinsäure u. Muskelpentose (Bauer) 1904.

Deriv. der Asparaginsäure (Fischer u. Koenigs) 40. — Deriv. des inaktiven Valins (Fischer u. Schenkel) 458. — Isomere Leucyl-Leucine und deren Anhydride (Fischer u. Koelker) 461. — Synthese von Polypeptiden (Fischer) 686. — Isomerie der Carboäthoxyglycylglycinester (Leuchs u. Manasse) 973. — Nitrierung von Glycinanhydrid (Donk) 1158. — Fermentative Spaltung von Dipeptiden (Euler) 1237.

Kohlehydrate.

Deriv. der C₅-Zucker aus m- u. p-Saccharin (Kiliani u. Sautermeister) 1904.

Fucose (Mayer u. Tollens) 801.

Minusrotation von Mannose (Van Ekenstein u. Blanksma) 975.

Osmot. Druck von Glucoselagg. in der Nähe des E. des W. (Morse etc.) 891.

Einw. von Zinkoxyd-Ammoniak auf d-Galaktose u. l-Arabinose (Inouye) 140.

Osmot. Druck von Zuckerlagg. bei ca. 0° (Morse etc.) 41; von Saccharoselagg. bei 5° (Morse etc.) 1237.

Deriv. der Saccharine (Kiliani etc.) 686. Kolloidale Eigenschaften der Stärke (Fouard) 391. — Chem. Natur u. Struktur der Stärke (Jenty) 687. — Einw. von HNO₃ auf Stärke (Doroshewski u. Rakowski) 1925. — Spec. Gewicht verschiedener Stärkearten (Parow) 1606.

Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lagg., insbes. aus fl. Acetylierungsgemischen (Lederer) 498*. — Baumwolle u. nitrirte Baumwolle (von Mosenenthal) 687. 2039. — Einw. von HNO₃ auf

Cellulose (Justin-Mueller) 795. — Celluloseperoxyd (Zimmermann) 975; (Dits) 1606. — Auflösen von Cellulose in Kupferoxydammoniak (Soc. gen. de la soie artif. Linkmeyer) 1038*. — Einw. von Ammoniumpersulfatlagg. auf Cellulose (Meyer) 1607. — Wrkg. von Oxydationsmitteln auf Cellulose in der Praxis (Heinke) 1714. — Einw. k. NaOH auf Cellulose (Vieweg) 1780.

Derivate der Kohlensäure.

Einw. von COCl₂ auf Aluminiumhaloide (von Bartal) 1237. 2089

Reduktion von CO₂ zu Formaldehyd in wsa. Lag. (Fenton) 42. — Van der Waalsche ψ -Fläche. Isothermen von O-CO₂-Mischungen (Keesom) 580.

Phosgenleichgewicht (Weigert) 1787.

Einw. von CS₂ auf Stärke; Xanthogensäureester der Stärke (Cross etc.) 42.

α -Bromisovalerianylharnstoff (Knoll & Co.) 655*.

Thiosulfocarbamate der Metalle; Sulfocarbimide der Fettreihe (Delépine) 802.

Einw. von Arginase auf Kreatin etc. (Dakin) 2089.

Einw. von Diazokohlenwasserstoffen auf Cyan u. seine Deriv. (Peratoner u. Assarello) 1491; (Tamburello u. Milazzo) 1738.

Alkylierung der Metallcyanide (Guillemand) 392. — Darst. von Kaliumferrocyanid (Karalake) 448. — Ferrocyanide des Ca, Ba und Mg (Dains) 580. — Platindoppelpcyanüre (Baumbauer) 688.

— Platincyanide (Levy) 796. — Einw. von H₂O₂ auf KCN (Masson) 896. 1782.

— Verbh. von Äthylcarbylamin mit Kobaltchlorür, Eisenchlorür und Eisenchlorid (Hofmann u. Bugge) 1596. — Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat (Dieckmann und Kämmerer) 1607. — Eisencyanverbh. aus Gasreinigungsmasse etc. (Bellowitsch) 1998*.

Einw. von Bromcyan auf Hydrasin (Pelizzari u. Roncagliolo) 585.

Hydrierung von Isocyanaten (Sabatier u. Mailhe) 42. 1062.

Konstit. der Cyansäure (Palazzo u. Cappelletti) 392. — Additionsrk. der Fulminsäure (Palazzo) 135. — Deriv. der Fulminsäure (Palazzo u. Tamburello) 392.

Wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure (Rosenheim u. Levy) 140. — Darst. aliph. Sulfocyanide, Cyanide und Nitro-

körper (Walden) 975. 2039. — Rk. zwischen Ba(CNS)₂ und Bromessigsäure (Demierre u. Duboux) 1062.

Sulfocyansäure (Stokes u. Cain) 225. — Deriv. der Persulfocyansäure u. Cyan-

aminodithiokohlensäure (Fromm und v. Göncs) 1326.

Harnsäure und Derivate.

Alkylderivate des Methyluracils (Hoebel) 803. — Oxydation von Uracilderivv. (Offe) 805. — Kondensationsprodd. eines substituierten Pseudothioharnstoffs; Synthese von 1-Methyluracil (Johnson u. Heyl) 449.
C, C-Dialkylbarbitursäuren (Merck) 198*; (Farbenfabriken) 276*. 2001*. — Dialkylbarbitursäuren (Gössling) 689. — Hydriksäure (Conrad) 1608.
Mercuriderivv. von Pseudosäuren mit der Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot$ (Auld) 531. — Beziehungen des Glykokolls zur Harnsäure (Samuely) 1493.
Diazaminoverbb. der Purinbasen (Burian) 140. — Isopuron (Tafel u. Houseman) 1401.
Acidität der Desoxyxanthine (Tafel und Dödt) 1403.
Xanthinbasen (Schmidt) 1493. — Pseudotheobromin (Schwabe jun.) 1905.
Verbb. des Guanidins mit Zuckern (Morrel u. Bellara) 43. 532. — Pikrolonate einiger Nucleinbasen (Levene) 587.
Alkylderivv. des Theophyllins (Schwabe jun.) 1238. — Reduktion von Theophyllin u. Paraxanthin (Tafel u. Dödt) 1402.

II. Carbocyclische Verbindungen.

Substitutionsgesetze bei aromat. Verbb. (Flüßscheim) 1327.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Octomethylen.

Spirocyclane (Fecht) 1493. — Cyclobutanreihe (Willstätter u. Bruce) 2039.
Tetramethylenalkohol (Demjanow u. Dojarenko) 1158.
Cyclononanon, Cyclononan (Zelinsky) 796; (Willstätter u. Kametaka) 1692.
S-haltige alicycl. Verbb. (Borsche u. Lange) 805. — Tricarboycl. Verbb. Aufbau von Cyclopropancarbonsäuren (Köts, Kempe u. Sielisch) 450. — Einw. von γ - u. δ -Bromestern auf Cyansäure, Malon- u. Methylmalonsäureester (Blanc) 897.
Ringbildung bei Komplexverbb. (Tschugajew) 1062. — Einw. von HNO_3 auf Pentamethylenendiamin (Demjanow u. Dojarenko) 1158.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Fluorescenz u. Auxochromtheorie (Kauf-

mann) 806. — Chromoisomeren (Hantzsch) 1495. 2043. — Fluorescenz und chem. Konstitution (Hantzsch) 1782. — Unterscheidung mehrfacher Bindungen (Mollari) 1905.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

Benzolmodell (Lang) 1496.
Einw. der Hitze auf Jodbenzoldichlorid, m- u. p-Nitro- u. p-Chloriderivv. (Caldwell u. Werner) 43. — Kryoskop. Verh. der in Ameisensäure gel. Jododerivv. (Mascarelli und Martinelli) 587. — Reduktionskatalyse in Ggw. von Metall-oxyden (Ipatjew) 2036.
Einw. von Brom auf Toluol (Van der Laan) 889. — Oxydation von Toluol durch Katalyse (Woog) 1063.
Tertiärbutylkryol u. -toluol (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) 366*. — Reaktionskinetik der Nitrierung (Martinsen) 1496.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Additionsprodd. zwischen aromat. Nitroverbb. und Hg-Halogeniden (Mascarelli u. Ascoli) 592. — Oxydation v. Toluol-nitro- u. -chlorinitroderivv. (Cohen und Hodsman) 453. — Krystallform einiger Benzolabkömmlinge (Artini) 689. — Rk. zwischen Organomagnesiumhaloiden u. Nitroverbb. (Pickard, Kenyon) 1063. — Reduktion aromat. Nitroverbb. zu Azoxyderivv. in saurer Lsg. (Flüßscheim und Simon) 1403. — Einw. von P und HCl auf Nitrobenzol (Weyl) 1404. — Einw. von Hydrazinhydrat auf Nitroverbb. (Curtius) 1498. — Derivv. des m-Jodnitrobenzols, m-Jodanilins u. des m-Jodacetanilids mit mehrwert. J (Willgerodt u. Wikander) 1832. — Hg-Verbb. aus Nitrotoluolen (Reissert) 1969.
Addit.-Prodd. der Derivv. des Trinitrobenzols mit aromat. N-Verbb. (Ciussa u. Agostinelli) 892. 976. — Dinitroderivv. des o-Dibrombenzols (Körner und Contardi) 453. — Partielle Reduktion des 2,6- und 2,7-Dinitrotoluols auf elektrochem. Wege (Brand u. Zöller) 796. — Aromat. Nitroderivv. (Ciussa) 1063. 1832.
Erweiterung der Friedel-Craftschen Rk. (Haller u. Guyot) 142. — Kondens. von Oxalestern mit tert. aromat. Aminen (Guyot) 143. 810. 1738.
Spaltung von Salzen asymm. N-Verbb. u. schwacher organ. SS. (Homer) 798.
Umlagerung von Acylhalogenaminoderivv. in Halogenacetanilidderivv. (Acree und Johnson) 311. — Anilinschwarz (Will-

- stätter u. Moore) 398; (Nover) 976. — Anilinderivv. der Bernstein- u. Phthal-säure (Tingle u. Cram) 393. — Substit. Bromaniline (Hill) 798. — Bromierung von Acylaminoverbb. (Cohen u. Cross) 1064. — Einw. der Halogen-derivv. der Ketone auf aromat. Amine (Richard) 1064. — Hydrolyse von Salzen durch wasserhaltigen A. (Vesterberg) 1328. — Oxydation von aromat. Aminen mittels Mn-Salz unter B. von Farbstoffen (Croner) 1500. — Diazotierung des Par-nitrilins als Sulfat (Erban u. Mebus) 1501. — Wanderung von Br bei der Chlorierung von Bromanilinen (Reed u. Orton) 1784. — Derivv. des p-Jodacet-anilids mit mehrwert. J; Phenyl-p-aminophenyljodiniumverbb. (Willgerodt u. Nägeli) 1885. — Derivv. des Phenyl-p-jodphenyljodiniumchlorids u. des Jod-o-acetolids mit mehrwert. J; jodhaltige Chloracylamine (Willgerodt u. Heusner) 1885. — Kondensationsprodd. aus Lävulin-säure, Blausäure u. substit. Anilinen (Weber) 1886.
- Monosubstitutionsprodd. des diacylierten p-Phenylendiamins mit verschied. Säure-estern (Chazel) 799.
- p-Nitrodiphenylamin u. Derivv. (Goldberg) 957*. — Diphenylamin u. Substitutionsprodd. (Goldberg) 1465*.
- Acyl- ψ -Derivv. von Iminothiocarbamin-säure u. ihre Isomeren (Dixon u. Taylor) 226.
- 1,3-Diphenylbarbitursäure u. Derivv. (Whitely) 1065.
- Pt-Verbb. von Phenylisonitril und Benzo-nitril (Ramberg) 311. — Rk. des Phenyl-carbylamins (Chwala) 976. — Magnesium-halogenalkyl u. Carbodiimide (Busch u. Hobein) 1888.
- Umlagerungen von Arylhydroxylaminen u. Chinolen (Bamberger) 228. — Xylochi-noläther (Bamberger) 229. — Imino-xylochinoläther (Bamberger) 280.
- Diaxime (Bresler etc.) 812. — Verh. von Diazo-Verbb. gegen Ketoenoldesmo-trope (Dimroth) 819. — Chem. Licht-wrkg. (Ciusa) 892. — Konstitution der Diazo-Verbb. (Cain) 587. — B. von Stick-stoffwasserstoffsäure u. Diazobenzolimid (Darapaky) 690. — Verh. von Diazo-Verbb. gegen Ketoenoldesmotrope (Tingle) 1404. — Isomere Veränderung bei Benzol-derivv. Ersatz von Halogen durch OH in Chlorbromdiazobenzolen (Orton u. Reed) 1785. — Neutralisation saurer Dia-zologg. (Erban u. Mebus) 2043.
- Phenyltriazen (Dimroth) 813. — Tauto-merie der Diazoaminoverbb. (Dimroth, Eble u. Gruhl) 315. — Sulfurierung bei Ggw. von Hg (Dimroth u. Schmaedel) 820.
- Derivv. v. m-Aminobenzol-m-azodiphenyl-amin (Brand) 801. — Dibromaminoazo-benzol (Hewitt u. Walker) 897. — Ver-wendung von Natriumhydrosulfid als Reduktionsmittel für organ. Substanzen (Grandmougin) 1829. — Aromat.-aliphat. p-Aminoazo-Verbb. (Borsche u. Reclaire) 1502. — Rkk. von aromat. Aminen und p-Diazoimiden (Morgan u. Micklethwait) 1609. — Azoverbb. der Bisoxalsäure-dihydrazone (Bülow) 1611. — Elektrolyt. Darst. v. Hydrazokörpern (Darmstädter) 2003*.
- Triphenylhydrazin (Busch u. Hobein) 82.
- Wrkg. von Halogencyan auf Phenylhydr-azin (Pellizzari) 801. — Kondensations-prodd. des Aminophenylcyanamids mit Aldehyden u. Ketonen (Kolla) 808. — Oxydation von Hydrazinen des elemen-taren O (Chattaway) 1067. — Einw. von Phenylhydrazin auf Formylglutao-n-säureester (Wislicenus u. Breit) 1612. — Hydrazone des Formyllessigesters (Wislicenus u. Bywaters) 1618. — Tertiäre aromat. Hydrazine u. Amine (Wieland) 1906.
- S-, P-, As-, Si- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.
- Benzylmethyläthylpropylsilicium; Spal-tung der Sulfoderivate (Kipping) 48. — Chemie des Si (Ladenburg) 321. — p-Aminophenylarsinsäure (Ehrlich und Bertheim) 398. — Thiophenol-S-chlor-phosphin (Michaelis u. Linke) 1404.
- Einwrkg. α -jodierter Fettsäureester auf Phenylamin-u. Orthotoluidinmagnesium-jodid (Bodroux u. Taboury) 804. 1889.
- Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.
- Thiobenzanilid (Ciusa) 392.
- Semicarbazidderivate von Propionsäure, Benzoesäure u. Benzolsulfosäure (Acree) 322. — Elektrolyt. Reduktion des p-To-luolsulfochlorids (Fichter u. Bernoulli) 897. — Alkoh. Verseifung der Benzol-sulfosäureester (Praetorius) 1830. — Elektrolyt. Reduktion der 3 isomeren Nitrobenzylsulfosäuren (Weiss u. Reiter) 1405. — Salze u. Ester aus Benzolsulfo-nitriliden (Opolski) 1613.
- p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole (Schaffer u. Mürda) 45.
- Aromat. Dithiocarbamate (Losanitsch) 804.
- Diphenylcarbamylothiocyanat (Johnson u. Levy) 1972.
- Phenylchlorthiolcarbonate (Rivier) 1159.

Phenole und Phenoläther.

Diphenylharnstoffchlorid als Reagens für Phenole (Herszog) 46. — Verhalten von HNO_3 gegen Phenoläther (Thoms und Schüller) 806.

Phenol-2,4,6-trisäzobenzol (Grandmougin u. Freimann) 588. — Phenol-p-sulfoxyd (Smiles u. Bain) 898. — Phenoltrisäzobenzol (Heller n. Nötzel) 1406. — Einw. v. H_2SO_4 auf Phenol (Obermiller) 1615. — Verh. schwacher u. Pseudosäuren gegen NH_3 (Hantzsch) 1788.

Kondens. v. Epichlorhydrin mit Phenolen (Cohn u. Plohn) 898. — Nitrierung einiger Derivv. des p-Aminophenols (Reverdin) 454. — Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure (Farbwerke) 1467*. — Einw. von p-Nitrobenzylchlorid auf p-Aminophenol (Bakunin u. Profilo) 1909.

Diazotierung von Dinitroanisidinen etc. (Meldola u. Hay) 1501.

Einw. von Br u. AlBr_3 auf Thiophenol u. Phenyldisulfid (Taboury) 1160.

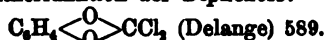
p-Kresolsulfoxyd und -sulfid (Smiles und Hilditch) 1406. — Lösungsgleichgewichte zwisch. Harnstoff u. Kresolen (Kreman) 1972. — Derivv. v. 6-Nitro-1,3-xylenol-4 (Maltese) 1910. — Nitrofarbstoffe des Thymols (Seolonina) 2048.

Zerlegung des Gemisches v. o- u. p-Guajacolsulfosäure (Chem. Fabr. v. Heyden) 1467*. — Jodderivate der Brenzcatechinmethyläther (Tassilly u. Leroide) 46. 1789. — Ringförmige Ester und Äther des Brenzcatechins (Bischoff u. Fröhlich) 532. — Aminoäther primärer Alkohole (Merek) 861*. — Jodoguaiacol (Tassilly u. Leroide) 876. 1789. — Aminoacetobrenzcatechin (Farbenfabr.) 2004*. — Guajadol (Mameli u. Pinna) 2044.

Hydrochinondimethyläther (Kauffmann u. Burr) 809.

Halogenierte Fettsäureester des Resorcins u. Hydrochinons (Bischoff u. Fröhlich) 588. — Resorcin-2,4,6-trisäzobenzol (Orndorff u. Ray) 806. — Sterische Hinderungen (Kauffmann u. Franck) 1838. — Einw. v. Benzylchlorid auf Resorcin u. Brenzcatechin (Bakunin u. Alfano) 1909.

Ätherfunktion der Diphenole:



Diphenylderivv. aus Oxyhydrochinontrimethyläther u. Einw. v. HNO_3 auf denselben (Schüller) 806.

Chinone.

Umlagerung v. Chinonphenylhydrazonen in Oxyazoverbb. (Auwers) 144.

Darst. chinoider S-Verbb. (Zincke u. Glahn) 808. — Tetrachlororthobenzochinonderivv. (Jackson u. Mc Laurin) 1160.

Einwrg. v. Hydroxylamin auf o-Benzochinondiaside (Orton etc.) 1407.

Einw. v. Fettalkoholen auf 2,4-Dimethylchinol bei Ggw. v. konz. H_2SO_4 (Bamberger u. Frei) 281. — Einw. v. alkoh. H_2SO_4 auf 2,4-Dimethylchinol (Bamberger u. Brun) 282. — Umlagerungen des 2,4-Dimethylchinoläthyläthers (Bamberger) 288. — Einw. v. Hydroxylamin auf 2,4-Dimethylchinol u. seine Äther (Bamberger u. Rudolf) 589. — Einw. von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol (Bamberger u. Reber) 592.

Darst. von Azophenin (Schaposchnikow) 1504. — Indophenolartige Kondensationsprodd. (Chem. Fabr. vorm. Weiler-ter Meer) 1564*.

Alkohole.

Lupeol (Jungfleisch und Leroux) 810; (Cohen) 1251.

Kondensationsprodd. aus Phenolalkoholen als Ersatz für natürliche Harze u. Lacke (Fabriques de produits de chimie organique de laire) 2002*.

1,1-Diphenylglycerin (Paal u. Zahn) 47. — Phenolalkohole (Auwers) 823. — o-Pseudohalogenide und o-Methylenchinone aus o-Oxyresitylalkohol (Fries u. Kann) 898. — o-Pseudobromide u. o-Methylenchinone aus o-Oxyisodurylalkohole (Zincke u. v. Hoorst) 400.

Aldehyde.

Aldehyde (Ciusa) 1288. — Acetalisierung der Aldehyde u. Ketone (Claisen) 1511.

Einw. von Oxalessäureester auf Aldehyde in Ggw. v. NH_3 u. primären Aminen (Simon u. Conduché) 1787.

Einw. v. Nitriten u. Nitrosylchlorid auf Aldazine (Franzen u. Zimmermann) 47. — Einw. v. Jod auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlg. (Ortoleva) 456. 977. — Einw. des Lichts auf Oxime (Ciusa) 593. — o-Nitrobenzaldehyd (Reissert) 1081*. — Isomerie der Aldoxime (Beck u. Hase) 1164.

Einw. v. Brombuttersäureester u. Toluyaldehyd auf Zn (Mazurewitsch) 145. — Diphenylhydrazone der Toluyaldehyde (Rorive u. Tollens) 691.

Elektrolyt. Redukt. (Law) 325.

Synthese von gesättigten Aldehyden aus α -Glykoläthern (Sommelet) 48.

Augenblickliche Oxydation in Ggw. von

Hydramiden (Betti) 977. — Isomerie bei Schiffischen Basen (Anselmino) 1381. Überführung v. Piperonal in die cyclischen Kohlensäureester d. Protocatechualdehyds (Pauly) 691.

Einw. von Diazoniumsalzen auf Vanillin (Puxeddu) 811. — Nitrierung des Benzoylvanillins (Popovici) 1739.

Ketone.

Einw. v. Schwefelammonium auf Ketone (Fromm u. Höller) 791. — Einw. von Silbernitrit auf Chloroisosonitrosoketone (Ponso u. Charrier) 899. — 1-Chloracetyl-2-chlor-4-aminobenzol u. Derivv. (Kunckell u. Richartz) 1383.

Einw. v. Anilin u. p-Toluidin auf Brompropylmethylketon; N-phenylierte Pyrrolin- u. Pyrrolidinderivate (Markwalder) 1407. — Benzoylaminoacetobrenzcathechinäther (Farbenfabriken) 654*. — Triketone (Sachs u. Herold) 825.

Säuren.

Aromatisch substituierte SS. (Eijkman) 2045.

Thiobenzoesäuren (Fromm u. Schmoldt) 593. — Veresterung v. Dinitrobenzoesäuren durch alkoh. HCl (Kailan) 1166. — Benzoylalkylaminoalkohole (Farbwerke) 1464*. — Benzylester des Dimethylaminoisopropylalkohols (Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. Schering]) 2004*. — Benzolsäurealkaminester (Farbwerke) 2005*. — Einw. v. Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester (Curtius u. Riedel) 1498. — Umsetzungen substituierter o-Chlorbenzoesäuren bei Ggw. v. Cu (Ullmann u. Wagner) 1509. — B. von phenylierten SS. (Dakin u. Herter) 2046.

Oxybenzoate (Oechsner de Coninck) 48. — Salicylsäuresynthese (Moll van Charante) 48. — Einw. von Methylamin auf Salicylsäure- und Äthylsalicylsäuremethyl-ester (Nicola) 49. — Calcium-p-oxybenzoat (Oechsner de Coninck) 327. — Kondensationsprod. aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen, bezw. Epichlorhydrin (Lange u. Sorger) 868*. — Fluorescenz einiger salicylsaurer Präparate unter der Einw. v. β - u. γ -Strahlen des Radiums (Jensen) 402. — Leuchten v. Abkömmlingen der Salicylsäure (Van Eck) 692. — Spontane Kryst. binärer Gemische; Salol u. Betol (Miers u. Isaac) 811. — Darst. von Salicylsäureglycerinester (Sorger) 958*. — Natriumsalicylat (Oechsner de Coninck) 977. — p-Oxybenzoat des Bariums (Oechsner de

Coninck) 1166. — Acylderivv. des Salicyl- amids und verwandter Verbb. (Auwers) 1408. — Alkaminester der Salicylsäure (Farbwerke) 1468*. — Diazoderivv. der Salicylsäure (Grandmougin etc.) 1505. — Thiosalicylsäure (Cassella & Co.) 1564*. — Reduktion v. o-nitrierten Azosalicylsäuren mit Natriumhydrosulfit (Grandmougin u. Guisan) 2047.

Einw. v. Diazoniumchlorid auf p-Oxybenzoesäure (Grandmougin u. Freimann) 1505. — Veresterung der Anissäure u. Gallussäure durch alkoh. HCl (Kailan) 1411. Azoderivv. v. Kresotinsäuren (Puxeddu u. Maccioni) 408. — Einw. v. Organomagnesiumverbb. auf Phthalid (Ludwig) 812. — Veresterung v. Dioxybenzoesäuren durch alkoh. HCl (Kailan) 1289. — Synthesen v. Alkaptonsäuren (Neubauer u. Flatow) 900. — Kondensationsprod. aus Formaldehyd, Tannin u. aromat. Monohydroxyverbb. (Hildebrandt) 1466*.

Einw. v. Acetanhydrid auf Phthalamid (Braun u. Tscherniac) 327. — B. des Phthalids (Godchot) 1338. — Derivv. d. Aminoterephthalsäuren (Cahn-Speyer) 1617. — Aminoterephthalestersäuren (Wegscheider) 1618.

Ester- u. Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure (Anschütz) 692.

Benzoylglyoxylsäureäthylester (Wahl) 238. 4-Methyl-6-oxycumarin u. β -Chinoylcrotonsäure (Borsche) 328.

Konst. der Azoderivv. des Äthylbenzoylacetats (Wahl) 1240.

Reduktion des Benzylacetessigesters (Tafel u. Hohl) 902.

Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylglyoxylsäureester (Wahl) 1167.

Nitrophenoxy-malonsäureester (Bischoff) 977. — Bisnitrophenoxy-malonsäureester u. unerwartete Isomeriefälle; Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureester (Bischoff) 979.

Kondens. v. Phthalonsäure u. Anthranilsäure (Spallino) 1240. — ω -Bromaceto-phenon-o-carbonsäure (Gabriel) 1840.

Aminesäuren.

Metallsalze bildende Imidbasen (Ley u. Müller) 695.

8-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure (Reverdin) 238. — Dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure (Schroeter) 829. — Methyl-ester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure (Reverdin) 1838. 1739. — Greifische Dibromanthranilsäure (Friedländer u. Laske) 1505. — Arylanthranilsäure (Ullmann) 1506.

— p-Aminobenzoesäurealkaminester (Merck) 2008*.
 Spektrochemie des Stickstoffs (Brühl) 586.
 α -Anilinoisobuttersäure, Nitril u. Derivv. (Mulder) 696.
 Affinitätskonstanten des Tyrosins u. des Phenylalanins (Kanitz) 697.
 Derivv. des Glycins u. seiner Homologen (Gabriel) 880. — Synthese v. Jodgorgosäure (Wheeler) 1619.
 Verhalten der Hippursäure zu Erepsein (Cohnheim) 698.
 Synthese der Salicylursäure (Bondi) 408.
 — Oxaminosäure (Fourneau) 404.
 Derivate des Phenylalanins (Fischer und Blank) 457. — Aufspaltung von Diketopiperazinen u. Dipeptide des Tyrosins (Fischer u. Schrauth) 459. — Benzoylpolypeptid des Asparagins (Sasaki) 1067.
 Derivv. des Tyrosins u. der Glutaminsäure (Fischer) 1690.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Kondensation durch Na (Schorigin) 812.
 — Hexatrienderivv. (Smedley) 1411.

Phenole und Phenoläther.

Cyclischer Kohlensäureester des Vinylbrenzcatechins (Pauly u. Neukam) 1759.
 Stereoisomere 1-Oxymethyl-p-phenyl-1,2-propylenglykole (Balbiano) 50. — Wanderung der Phenylgruppe bei arom. Jodhydrinen (Tiffeneau) 1788.
 Dibromide von Allylphenoläthern; Darst. von Cyclopropylalkoholen (Tiffeneau u. Daufresne) 50. — Reduktion von Safröl zu Isosafröl (Henrard) 1512. — Myristicin (Rimini u. Olivari) 234.

Alkohole.

Dicinnamethylchlorcarbinole (Straus und Caspari) 880. — Glycol des Anethols, seine Umwandl. in Anisylacetone (Tiffeneau u. Daufresne) 594. — Vinylalkohol $\text{ArR}=\text{C}-\text{CHOH}$ (Tiffeneau u. Daufresne) 1910.

Aldehyde.

Kondens. von p-Phenylendiamin, β -Naphthylamin und β -Naphthylhydrazin mit Aldehyden u. Ketonen (Rothenfußer) 1518.

Ketone.

Duplobenzalithioacetone (Fromm u. Höller)

792. — Dinitro- u. Dibrom-2,2'-dioxydibenzalacetone (Fabinyi u. Széki) 1411.
 — Struktur von Carboniumsalsen (Baker) 1518. — Duplobenzalithioacetone u. Oxoniumtheorie (v. Liebig) 1692.
 Einw. von Hydroxylamin auf Ketone des Typus $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ (Ciassa) 406.

Säuren.

Esterifizierung substituierter Acrylsäuren (Sudborough u. Thomas) 586. — Einw. von KOCl auf Zimtsäureamid (Weerman) 1167. — Addition von Br an α - u. β -Chlor- u. Bromzimtsäuren (Sudborough u. Williams) 1068. — Addition von Br an ungesättigte Verb. (Sudborough u. Thomas) 1068. — Aminozimtsäurealkaminester (Farbwerke) 1181*.

p-Aminocinnamalelessigsäure (Fecht) 1514.
 Einw. von Hydroxylamin auf Acetylen-nitrile, -amide u. -ester u. auf die entsprechenden β -Ketosäureverb. (Moureu u. Lasennec) 595. — Polymerisation des Phenylpropionsäureesters (Pfeiffer und Möller) 1698.

Synthese der β -Cumenyläthylenmilchsäure (Bronstein) 1384.

Rk. von organ. Mg-Verb. mit Cinnamalmalonat (Reimer) 1240.

Lichtwrkg. auf Diphenylfulgid, Polymerisation der Phenylpropionsäure (Stobbe) 902.

Dibromide der Piperonylacrylsäure u. ihres Äthylesters (Hoering) 234.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Cyclohexan als kryoskopische Lösungsmittel (Mascarelli) 595.

Alkohole.

Isonitroso- u. Nitrodimethyldihydroresorcin (Haas) 1384.

Scyllit (Müller) 51.

N-Verbindungen.

Hexahydroaromatische Amine (Gutt) 51.

Aldehyde.

Hexahydrobenzaldehyd (Zelinsky u. Gutt) 698.

Ketone.

Glycid-synthese der hydroaromat. Ketone (Darzens) 832. — Isomere Formen von 8-Methylcyclohexanon (Rabe) 832. — Einw. der organ. Mg-Verb. auf cyclische

Alkydenketone (de Béville) 406. — Ketonsynthesen mit Dibrompenta (v. Braun) 1619. — Hexahydroacetophenon u. andere hydrierte Benzolderiv. (Hell u. Schaal) 1848. — Synthese von 4-Isopropyliden-cyclohexanon und Derivate (Perkin jun. u. Simonsen) 1974.

Säuren.

1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure (Zelinsky u. Schlesinger) 467.
1,4-Dioxyhexahydroterephthalsäure (Zelinsky u. Schlesinger) 467.
Carbonäuren cyclischer KW-stoffe (Wallach) 52. 236. — Hexahydrobenzoylessigester (Zelinsky u. Schwedow) 698. — Hexahydrophenylglykokoll (Zelinsky u. Arzibachew) 698. — Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester (Wahl u. Meyer) 1068. — Ester hydroaromat. Aminocarbonsäuren (Skita) 2047.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Ölmen (Enklaar) 679.
Ölhaltige Deriv. des Sylvestrens (Wallach) 982. — Terpene u. äth. Öle (Wallach) 1976.
Bestandteile äth. Öle (Semmler) 596. — Terpinenreihe (Wallach u. Boedecker) 1789.
Menthatriene (Klages) 838.
Camphen aus Pinenchlorhydrat (Basler Chem. Fabrik) 498*. — Campholen-synthese (Blanc) 2050.
Terpene (Aschan) 835. — Anethol u. Iso-safrol (Wallach u. Evans) 1979.
Sesquiterpene im Sandelholzöl (Semmler) 906. — Sesquiterpen Cedren (Semmler u. Hoffmann) 1698. — Sesquiterpene (Deussen) 1792.

Terpenalkohole.

Hydrierung (Enklaar) 56.
Linalool (Roure-Bertrand Fils) 464.
Synthese von höheren Homologen des Terpins und höherer homologer Terpene (Wallach) 984.
Gefrierpunktcurve von Mandelsäurementhy-lester (Findlay u. Hickmans) 287. — Verseifungsgeschwindigkeit der l-Menthyl- u. l-Bornylester der Mandelsäuren (McKenzie u. Thompson) 288. — Fettsäureisobornylester aus Pinenhydrochlorid oder -bromid (Chem. Fabrik von Heyden) 434*. 2000*. — Bornyl- u. Fenchyl-deriv. (Kondakow u. Schindelmeyer) 599.
Isocenchylalkohol u. seine Deriv. (Kondakow) 599.

Verbb. von Cineol, Diphenyloxyd, Nitroso-verbb. u. Carbamiden mit SS. u. Salzen (Pickard u. Kenyon) 289.

Terpenaldehyde und -ketone.

Rk. zwischen Cyandihydrocarvon, Amylnitrit u. Na-Äthylat (Lapworth u. Wechsler) 537.
Citral (Harries u. Himmelmann) 528. — Kondensationen mit Citronellal (Rupe etc.) 529. — Cyclolemonylidenpropenal (Barbier) 907.
Inversion des Menthons (Tubandt) 1167. — Menthonderiv. (Boedtker) 1242.
Fenchon in der Ebullioskopie (Rimini u. Olivari) 241. 1844.
Nopinon (Wallach) 982. 1792.
Löslichkeit von Stereoisomeren in opt-aktiven Lösungsmitteln (Jones) 818. — Oxim-bildung u. Zerfall in Ggw. von Mineralsäuren (Lapworth) 907. — Synthetischer Campher (Kebler) 984. — Einfluß von Verunreinigungen auf die Muta-rotation von Nitrocampher (Lowry u. Magson) 1980.
Oxim von Camphorylsemicarbasid und Camphorylazoimid (Forster u. Fierz) 249.
Dijodcampher (Marsh u. de Jersey Fleming Struthers) 406. — Oxymethylen-campher und Mesityloxydoxalsäureester (Federlin) 2050.

Terpenbasen.

Nitrite primärer Basen; Ringerweiterung carbocycl. Systeme (Wallach) 54. 287.

Terpensäuren.

Teresantalsäure u. Deriv. (Semmler und Bartelt) 699. — Menthon-1,8-dicarbon-säure. Dicycl. Keton (Barbier u. Grignard) 1069.

Ätherische Öle.

Wurmsamenöl (Kremers) 146. — Öl von Juniperus phoenicea (Rodié) 241. — Äth. Öl des pazif. Lebensbaumes (Blasdale) 241. — Öl des amerikan. Penny-royal-Öles; V. von d-Menthon (Barrowcliff) 242. — Öl der Myrte (Scurti u. Perciabosco) 589. — Wacholderöl (Bird) 908; (Umney u. Bennett) 908. — d-Phellandren im Öl der Abies sibirica (Schindelmeyer) 908. — Klare, fl. oder starre, homogene Substanzen aus Campheröl (Sarason) 1086*. — Pfefferminzöl (Elborne u. Warren) 1242. — Neutrale Säureester aus Santalöl (Knoll & Co.) 1287*. — Äth. Öle und Riechstoffe (Rochussen) 1336. — Öl der

Artemisia Cina (Schindelmeiser) 1516. — Thymianöl (Schindelmeiser) 1516. — Äth. Öle (Haensel) 1620; (Schimmel & Co.) 1741. — Kaffeebohnenöl (Warnier) 1695. — D. des ostind. Sandelholzöles (Löhr) 1748. — Oleum menthae viridis (Henderson) 1748. — Vorlauf des finländischen Terpentinöles (Aschan) 1748.

Harze.

Harzbalsam von Pinus halpensis zur Herst. von Resinatwein (Tschirch u. Schulz) 147. — Phytochem. Notizen (Kremers) 909. — Kautschuk (Harries) 1516. — Nitrosite des Kautschuks (Alexander) 1517; (Harries) 2052. — Amerikan. Kolophonium (Levy) 1620. — Best. der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk (Searle) 1069. — Angola- u. Kamerumkopal (Rackwitz) 1911. — Heerabolmyrrha (v. Friedrichs) 1912.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Phenylierte Derivv. v. p,p-Ditolyl (Tschitschibabin) 56. — Aromat. Fluorverbb. (Valentiner & Schwarz) 956*. — Ring-schlüsse bei Derivv. von Diphenyl, Diphenylmethan, Diphenyläthan (Kaufer u. Borel) 1072.

Triphenylmethyl; Tautomerie in der Triphenylmethanreihe (Gomberg) 57; (Kehrmann u. Wentzel) 888. — Triphenylmethyl (Schmidlin) 886; (Tschitschibabin) 700. 1844. — Pentsaphenyl- u. Hexaphenyläthan (Tschitschibabin) 147.

Rkk. ungesättigter Nitrokörper (Meisenheimer) 1621.

Ditolanhexachlorid (Marckwald u. Karczag) 1069.

Basen.

Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 276*. — Triphenylamin u. Triphenylamin-carbonsäure (Goldberg u. Nimerovsky) 248.

Diazoderivv. von Benzolsulfonylbenzidin (Morgan u. Hird) 1517.

Alkohole.

Dibenzalacetone und Triphenylmethan (v. Baeyer) 818. — Abkömmlinge des Triphenylcarbinols (v. Baeyer) 984. — Triphenylcarbinol. Einw. der Malon- und Cyaneessigsäure (Fosse) 1070. — Konstit., Farbe u. Spektrum bei Triphenylmethan-

farbstoffen (Reitzenstein u. Schwerdt) 1412. — Chinonbildung (Fecht) 1514. — Grüne Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (Akt. Ges. für Anilinfabr.) 868*; (Badische) 1670*. 2010*. — Blaue chromierbare Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe (Anilinfarben- und Extraktfabr. vorm. Geigy) 2009*.

Phenolphthalein (Meyer) 838. — Konstit. der Phthaleinsalze (Meyer u. Marx) 1836. — Phenol- u. Hydrochinonphthaleinsalze (Green u. King) 1695. — Halochromie des Phenolphthaleins und seiner Ester (Meyer u. Hantzsch) 1794.

Fluoresceine u. Eosine von 4-Oxyphthal-, 4-Methoxyphthal- und Hemipinsäure (Friedl etc.) 1627.

Alkalisalze der Rhodamine (Wacker) 909. Einfl. von Substitution im Phenyl bei Umwandlung von Benzpinakon in Benzpinakolin 1242.

Phenole.

Derivv. v. 4',4'-Dioxydiphenyl (Moir) 1070. Bildungsweisen symmetr. Dioxydiphenylmethane (Auwers) 1696. — Spaltung v. Dioxydiphenylmethanen bei der Bromierung (Auwers und Riets) 1699. — Spaltbarkeit substituierter Phenylbenzyläther durch Alkalien (Auwers) 1973.

2,5,2',5'-Tetramethoxystilben (Kauffmann u. Burr) 810.

Aldehyde und Ketone.

Chlorierungen mit PCl_5 (Cone u. Robinson) 147. — 2,4,6-Trichlorbenzophenon u. α - u. β -Naphthylphenylketon (Montagne) 1248. — 2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon (Boeseken) 1248. — Verseifbarkeit von Äthern. Aromatische Oxyketone (Auwers u. Riets) 1409.

Synth. der Auramine mit Hilfe der Oxal-ester (Guyot) 406.

Erweiterung der Benzoin-synthese (Clarke u. Lapworth) 64. — Reduktionsprodd. von o- u. p-Dimethoxybenzoin (Irvine u. Moodie) 65. — o-(2,2')-Dinitrobenzoin (Popovici) 838. — Redukt. von Benzoin (Irvine u. Weir) 1248.

Kondens. v. p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylacetone (Mayerhofer) 1170.

Diphenylketen (Staudinger) 1700.

Säuren.

Anomalien bei der Kondens. von Benzilsäure mit Benzolhomologen (Bistrzycki u. Mauron) 2052.

Bisazotypus (Duval) 406. m-Oxytriansäurelacton (v. Liebig u. Keim) 1519.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Räumliche Auffassung mehrkerniger Verbb.
(Kaufler) 1071.

Inden- und Hydrindengruppe.

Kondensation von Diketohydrinden mit
Phthalsäureanhydrid (Marchese) 1795.

Naphthalingrouppe.

Einw. von AlCl_3 auf Naphthalin; B. von β - β -Dinaphthyl, Tetranaphthyl u. Tetramethylethyren (Homer) 66. 600. — Oxydation von Naphthalin zu Phthalonsäure durch alkal. KMnO_4 (Daly) 67. — Gefärbter fluoreszierender Kohlenwasserstoff (Homer) 814. — 2,7-Derivv. des Naphthalins (Kaufler u. Karrer) 1078. — Periderivv. des Naphthalins (Kaufler u. Bräuer) 1074.

Derivv. des 2,4-Dinitrobenzaldehyds (Sachs u. Brunetti) 814.

B. von 1,8-Naphthylendiamin etc. aus o-Tolunitril (Atkinson etc.) 68. — 1,4-Naphthylendiamin aus γ -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester (Thorpe) 539. — Derivv. von 2-Phenyl-1,8-naphthylendiamin (Lees, Thorpe) 989. — Farbige Diazosalze von Benzoyl-1,4-naphthylendiamin (Morgan u. Wootton) 1075. — B. von Methylderivv. von 1,8-Naphthylendiamin aus den drei Tolylnitrilen (Atkinson u. Thorpe) 2053.

2,3-Naphthylendihydrazin (Franzen) 1837.

Einw. von Sulfiten auf arom. NH_2 -u. OH-Verbb. (Bucherer u. Seyde) 407.

Chem. Konstit. u. Rotationsvermögen (Betti) 409. 992. — 1-Diazo-2-naphtholdi-u.-trisulfosäuren (Kalle & Co.) 485*. — Mol.-Gew. von β -Naphthol (Perman u. Davies) 910. — Farbe u. Konstit. von Azokörpern (Hewitt u. Mitchell) 1076. — 1,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (Cassella & Co.) 1467*. — Salze der 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren (Badische) 1563*.

Oxydat. von β -Naphthochinon zu Phthalsäure (Boswell) 67. — Azoxoniumverbb. (Kehrmann) 148. — Gemischte Chinhydrone (Urban) 540. — 1,2,4-Dimethylnaphthochinol (Bargellini) 1839. 2055. — 1,2-Methylnaphthochinol (Bargellini u. Silvestri) 1415. 2055. — Chinolderivv. der Santoningruppe (Bargellini) 1416. 2055. — Naphthacenchinonderivv. (Bentley etc.) 1627. — amph-Naphthochinone (Willstätter u. Parnas) 2056.

Bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure u. gelbe Derivv. (Stobbe) 905. — Affinitätskonstanten von Aminosulfosäuren (Veley)

998. — 2,6- u. 2,7-Naphthalindicarbonsäure (Kaufler u. Thien) 1072. — Veresterung der α - u. der β -Naphthoesäure durch alkoh. HCl (Kailan) 1916.

α -Dekahydronaphthylketon u. α -Dekahydronaphthylamin (Leroux) 158.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracen-gruppe.

Synthese des 8,4,8-Trimethoxyphenanthrens (Pschorr u. Busch) 158. — 8,4-Dimethoxy-9-aminophenanthren aus 8,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure (Knorr u. Hörlein) 161.

Konstit. u. Körperfarbe bei Phenanthrenchinonderivaten (Schmidt u. Söhl) 244. — Hydrophenanthrene (Schmidt und Mezger) 1845.

Fluorenonoximderivate (Schmidt u. Söhl) 1846.

Anthracenderivv. (Farbenfabriken) 868*.

Dihydro- β -oxanthranol (Godchot) 1172.

Octahydroanthracen (Godchot) 1171. —

Hexahydroanthron (Godchot) 1172. —

Perhydroanthracen (Godchot) 1172.

Aminooxynaphthacenchinon (Clayton Aniline Co. lim.) 867*.

N-haltige Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 766*; (Farbwerke) 860*. 1368*. 1468*. — Dianthrachinonyl u. Derivv. (Badische) 484*. — Asinderivv. der Anthrachinonreihe (Badische) 1183*. 1184*.

— Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinone (Farbwerke) 860*. 1568*.

Leukooxyanthrachinone (Farbwerke) 765*.

— Kondensationsprod. aus Anthrachryson u. Formaldehyd (Farbwerke) 860*.

— Alkylierte p-Diaminoanthrarufine (Farbwerke) 862*. — Alizarin (Badische) 1183*.

— Oxyanthrachinon- u. Oxy-naphthochinonderivv. (Combes) 1244.

— Oxybenzanthrone (Badische) 1867*.

— Anthrachinonderivv. (Laubé) 1417. —

3-Chloralizarin u. Monochlorflavopurpurin (Wedekind & Co.) 2009*.

— Anthrachinone u. Phthaleine (Bentley etc.) 2057.

p-Diaminoanthrarufin-, bzw. p-Diamino-chrysinmonosulfosäure (Farbenfabriken) 2010*.

— Farbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 767*. 768*. 862*. 1183*; (Farbwerke) 765*. 766*. 1669*.

— Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 2010*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.**Glucoside.**

Mandelsäurenitrilglucoside; Prulaursin (Caldwell u. Courtauld) 69. — Hydrolyse v. Amygdalin durch SS. (Caldwell

and Courtand) 69. — Digitoxin und Digalen (Kilian) 88. 815; (Cloetta) 815. — Überführung von Catechin in Catechagerbsäure (Sensburg) 111*. — Columbin (Feist) 605. — Nitrochitine (v. Fürth u. Scholl) 910. — Calmatambin (Pyman) 998. — Isomerien in den Blausäureglucosiden; Sambunigrin u. Prulaurasin (Bourquelot u. Hérissé) 1078. 1914. — Prulaurasin, V. in *Cotoneaster microphylla* Wall. (Hérissé) 1914. — Rhinanthin (Mirande) 1172. — Linarin u. Pektolinarin (Klobb) 1245. — Gewinnung von Prulaurasin durch Wrkg. eines *L. Fermentes* auf Isoamylgaldin (Hérissé) 1840. — Taxicatin, Glucosid aus *Taxus baccata* (Lefebvre) 1519. — Prulaurasin (Hérissé) 1914. — Blausäure lieferndes Glucosid der Samen von *Eriobotrya japonica* (Hérissé) 1914.

Bitterstoffe.

Barbaloin (Léger) 816.

Gerbstoffe.

Einw. des Methanals auf Gerbstoffe (Jean u. Frabot) 1078. — Gerbstoffproblem. Tannin (Glücksmann) 1520; (Nierenstein) 1521.

Farbstoffe, natürliche.

Absorptionsspektrum d. Chlorophylls (Van Gulik) 541; (Müllermeister) 1522. — Mit Brasilin u. Hämatoxylin verwandte Hydrindenderivv. (Perkin u. Robinson) 601. — Chem. Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs (Marchlewski) 605. — Farbstoffe der Wurzeln von *Datisca Cannabina* (Korczyński u. Marchlewski) 700. — Pflanzenfarbstoffe (Brandel) 910. 1081. 1914. — Einw. von SS. u. Alkalien auf Chlorophyll (Willstätter u. Hocheder) 910. — Chlorophyll, Phylloxanthin, Phyllocyanin, Chlorophyllane (Tswett) 915. 1914. — Chlorophyll (Marchlewski) 916. — Gelbe Begleiter des Chlorophylls (Willstätter u. Miege) 1079. — Spektrophotometrie der Chlorophylline u. die Energetik des Chlorophylls (Tswett) 1246. — Oxydierende Wrkg. v. H_2O_2 (Perkin) 1418. — Chlorophyllgruppe (Kozniewski u. Marchlewski) 1418. — Farbstoff aus *Nyctanthus arbor-tristis* (Hill u. Sirkar) 1521. — Farbstoff des antiken Purpurs aus *Murex brandaris* (Friedlaender) 1522. Blutfarbstoffe. Hämapyrrol (Küster) 70. — Die durch Photographie nachweisb. spektralen Eigensch. der Blut- u.

anderer Farbstoffs des tier. Körpers (Lewin etc.) 245. — Oxyd. v. Oxyhämglobin (Sareter) 816. — Kryst. Deriv. des Hämins (Küster u. Fuchs) 70. — Blutfarbstoff (Marchlewski u. Mostowski) 158. — Mol.-Gew. des Oxyhämglobins (Häfner u. Gansser) 816. — Sulfhämglobin (Clarke u. Hurtley) 1246.

Gallenfarbstoffe.

Stärke der Glykocholelsäure (Bondi) 1523.

Flechtenstoffe.

Flechten (Hesse) 1082.

Verbb. unbekannter Konstitution.

Chaulmoograssäure u. Hydnocarpsäure (Barrowcliff u. Power) 71. — Eriodictyon (Power u. Tutin) 246. 916; (Moosler) 2065. — Xantophansäure (Liebermann u. Lindenbaum) 1744. — Glaukophansäure (Liebermann u. Truchsäss) 1745.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Derivv. des Diacetonalkamins (Kohn u. Morgenstern) 1228. 1230; (Kohn u. Schlegel) 1229; (Kohn) 1230.

Furfurangruppe.

Reduktion v. Furankernen (Padoa u. Ponti) 1246.

Methylfurfurantaldoxim (Meigen) 1628.

Thiophengruppe.

Monocarbonsäuren des Thiophens (Voerman) 1088.

Thionaphthenderivv. (Kalle & Co.) 484*.

Pyrrolgruppe.

Hochmolekul. Pyrrolabkömmlinge (Schmidt u. Schall) 701.

Pyrrolidon (Tafel u. Wassmuth) 464.

Einw. v. Trimethylentrisulfon auf Formaldehyd (Reychler) 410. — Synthese einer Pyrrolincarbonsäure (Zelinsky u. Schlesinger) 466.

Über Thiopyrrolidon (Tafel u. Lawaczeck) 465.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Leukocumaronketone (v. Kostanecki etc.) 1419.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

N-Methylindol (Carrasco u. Padoa) 994.

Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß. Racem. Tryptophan (Ellinger u. Flamand)

702; (Allers) 1914. — Tryptophan (Neuberg) 1915; (Abderhalden und Kempe) 466. 462.

Indican (Perkin u. Bloxam) 410. 2060.

Darst. einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verb. aus o-Nitromandelsäure (Kalle & Co.) 198°. — Isatin (Kalle & Co.) 199°. — Oxydation d. Phenolisatine (Liebermann u. Danaila) 1746. — Einw. v. Äthylamin auf Isatine (Haslinger) 1747. Indigothnliche blaue Farbstoffe aus Isatin (Liebermann u. Kraus) 708.

Carbazol.

Dihydrocarbazol (Schmidt u. Schall) 816. — Kondens. von Carbazol u. von Biphenylenoxyd mit Phthalsäure (Stümmer) 817.

Azele.

Umwandl. der Pyrrole in Pyrrasolderivv. (Castellana) 467.

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-alkylaminopyrazole u. 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol (Michaelis u. Klopstock) 610.

4-Antipyrroldimethylamin (Farbwerke) 485°. — Pyrine des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (Michaelis etc.) 605. — Thio-pyrazolone (Stoermer u. Johannsen) 1628. Darst. arom. 8-Hydroxyl-6-pyrazolone oder Pyrazolidone (Michaelis u. Schenk) 1840. Diphenylimidazol u. Diphenyl- μ -chlorimidazol (Biltz) 889.

Histidin (Knoop) 1084. — Imidasolyläthylamin (Windaus u. Vogt) 1629.

8-Aminophenyl-5-oxo-1,8-naphthimidazol-disulfosäure (A.-G. f. Anilinfabr.) 1032°.

Phenylbensensmetoxazon u. Derivv. (Titherley) 1840. — Disulfide mit benachbart. Doppelbindungen; Einw. von Aminen u. Hydrazinen auf Thiurete. Triazole (Fromm u. Vetter) 1796. — Oxyphenylazimid (Forster u. Fiers) 247. 1246. — Überführ. von Hydrazinderivv. in heterocycl. Verbb.; N-Aminotriazole (1-Dihydro-tetrazine (Stollé) 250. — Konstit. von Phenylurazol; Tautomerie (Acree) 1178. — Synthese v. Tetrazolen aus Diazobenzolimid (Dimroth u. Merzbacher) 818.

Pyrene und Pyrane.

Hydroperbromide negativ substit. γ -Pyrene (Feist) 1528.

Phenopyryliumderivv. (Decker u. v. Fellenberg) 1748. 1916.

Synthesen in der Flavongruppe (v. Kostanecki) 1420. — Dichloranthraflavinsäure (Wedekind & Co.) 1465°.

Einw. von Oxalester auf Thioacetanilid u. seine Homologen (Ruhemann) 252.

Derivv. von γ -Pyranol, die mit Brasilein u. Hämateinderivv. verwandt sind (Perkin u. Robinson) 1085.

Pyridingruppe.

Beziehung zwischen Absorptionsspektrum u. chem. Konstitution (Pyridin u. Derivv.) (Baker u. Baly) 917. — Einführung von Radikalen in Pyridin- u. Chinolinbasen; Gemischte Organomagnesiumverbb. (Oddo) 78. 812 — Hydrierung von Pyridin mit Ni (Sabatier u. Mailhe) 78. — Katalyt. Wrkg. von Metallen auf N-haltige Verbb. (Padoa) 468. — Bromderivv. des Pyridins (Barthe) 917. — Dichromate zweiwert. Metalle mit organ. Basen (Parravano u. Pasta) 1922. — Viscosität von Pyridinlagg. (Dunstan etc.) 2060.

Methylanilinlutidine (Michaelis u. Hillmann) 609. — o- u. p-Nitro- α -methyl- α -stilbazol (Ahrens u. Luther) 1842.

Diphenyl- γ -pyridylcarbinol (Tschitschibabin) 541.

Dinitrophenylpyridiniumchlorid u. Derivv.; Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Pyridinfarbbasen (Zincke u. Schreyer) 411.

Veresterung von Pyridinmonocarbonsäuren durch alkoh. HCl (Kailan) 1239.

Leitfähigkeit der Estersäuren der Chinolin- u. Cinchomeronsäure (Kirpal) 818.

Vierfach hydrierte Pyridinbasen (Koenigs) 819.

Piperidide (Franchimont etc.) 1247. — Wahre Ionisations- u. Hydratationskonstante von Piperidin, NH₃ u. Triäthylamin (Moore) 1490. — Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan (v. Braun) 1528. — Haftfestigkeit organ. Radikale am N bei der Bromcyanark. (v. Braun) 1526.

Chinellingruppe.

Synth. der Chinolinderivv. (Simon u. Mauquin) 612.

Vereinigung der gemischten Organomagnesiumverbb. mit den Basen der Pyridin- u. Chinolinreihe (Oddo) 612. — 3-Amino-2-methylchinolin (Stark) 1848. — Fluorescenserscheinung des 2-Methyl-8-aminochinolins u. 2-Methyl-8-amino-4-oxychinolins. Methyl-8-aminochinolin als Indicator (Stark) 1844.

o-Oxychinolinsulfosäure (Fritzsche & Co.) 1667°. — Einw. des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure (v. Niementowsky) 1847. — Neutrale Salze des o-Oxychinolins (Fritzsche & Co.) 2001°.

Gelbe Sulfinfarbstoffe der Chinophthalonreihe (Ges. für chem. Ind. in Basel) 2094°.

Opt.-akt. Tetrahydrochinolinverb. (Buckney) 820.

Methylchindolanol (Fichter u. Probst) 1422.

Methinammoniumfarbstoffe (Porai-Koschits) 1527.

Leukoverb. aus Gallocyanin (Farbenfabriken) 1717*. — Grünblaue Farbstoffe der Gallocyaninreihe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 2011*. — Blaue Farbstoffe der Chinolingruppe (Farbwerke) 2011*. — Leukoderivv. der durch Kondensation der Gallocyanine mit arom. Diaminen entstehenden Farbstoffe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 2011*.

N-Phenylacridiniumverbb. (Ullmann und Maag) 254. — Katalyt. Einw. fein verteilter Metalle auf N-haltige Verbb. (Padoa u. Fabris) 612. — Kondensation von Aldehyden mit Gemischen von α -Naphthol- u. α -Naphthylamin. Synthese von 7-Aryldinaphthacridinen (Senier u. Austin) 994. — Synthese von Phenonaphthacridinen (Senier u. Austin) 995. — Einw. von Br auf 5-Phenylacridin (Dunstan u. Hilditch) 2061.

Benzoflaval (Dunstan u. Cleaverley) 2062. Cöroxonium- u. Cöthioniumverbb. (Farbenfabriken) 1081*.

Alkaloide.

Pikrolonate gewisser Alkaloide (Warren u. Weiss) 1845. — Isoconiin (Ladenburg) 1749.

Thermochemie in der Atropin- u. Cocainreihe (Gaudechon) 1174. — Fluorescenz des Cocains u. Tropacocains (Reichard) 1423. — Nebenbase bei Verarbeitung von Cocainnebenalkaloiden (Liebermann) 1702.

Einw. von HNO_3 auf Cinchonin (Rabe u. Ackermann) 74. — Derivv. von Cincholoipon (Rabe) 74. — Chinaalkaloide (Rohde u. Antonaz) 469. — Oxime des N-Methylcinchotoxins u. N-Methylcinchotintoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Rk. (Koenigs) 470. — Oxydationsprod. des Cinchonins (Rabe) 1749. — Tannate von Chinin (Biginelli) 2063.

Konstit. von Morphin u. Oxymethylmorphimethin (Pechorr u. Einbeck) 154; von Apomorphin (Pechorr) 155. — Oxydat. des Tribenzoylapomorphins (Pechorr u. Spangenberg) 157. — Abbau des Apomorphins zum 8,4,8-Trimethoxyphenanthren (Pechorr etc.) 157. — Morphothebain (Pechorr u. Halle) 158. — Isokodeinon u. Isomerie v. Kodein, Isokodein u. Pseudokodein (Knorr u. Hörlein) 159.

— Oxymethylmorphimethin (Knorr u. Hörlein) 162. — Narcein- u. Homonarcinderivv. (Knoll & Co.) 276*. — Homologes des Berberins u. Canadins (Freund u. Mayer) 840. — Löslichkeit von Morphin in Ä. (Marchionneschi) 411. — Einw. von Halogen auf Morphinderivv. (Vongerichten u. Hübner) 544. — Sulfosäuren acetylierter Morphine (Knoll & Co.) 566*. — Umwandlung von Narkotin in Nornarcein (Rabe) 918. — Haftstelle des N-Ringes im Kodein, Konst. der Morphinalkaloide (Knorr u. Hörlein) 919. — Einw. von Oxalsäure auf Kodein (Knorr u. Roth) 921. — Alkylnarcein- oder Homonarcinadditionsprod. (Knoll & Co.) 1082*. — Aponarcein (Knoll & Co.) 1083*. — Morphin (Lees) 1249. — Einw. von Ozon auf Thebain (Pechorr u. Einbeck) 1423. — Wrkg. von freiem Alkali auf Morphin u. Adrenalin (Grübler) 1424. — Alloepseudokodein (Knorr etc.) 1630. — Desoxykodein u. Desoxydihydrokodein (Knorr u. Waentig) 1631. — Einw. von Halogen auf Morphin (Vongerichten u. Densdorff) 1848. — Zwischenprod. bei der Apomorphinbildung (Ach u. Steinbock) 1851. — Narkotinsulfosäure (Knoll & Co.) 2001*. — Acetylnarkotin (Knoll & Co.) 2002*. — Alkyläther der arom. Reihe (Farbenfabriken) 2005*.

Mutterkornalkaloide (Barger) 163. — Aporein u. andere Alkaloide von Papaver dubium (Pavesi) 820. — Ergotoxin und andere Bestandteile des Mutterkorns (Barger u. Dale) 922. — Synthet. Ephedrine (Foureaux) 1086. — Absorption ultravioletter Strahlen durch Adrenalin (Dhéré) 1845. — Alkaloide der Columbowurzel (Feist) 1424. — Solanaceenbase (Willstätter u. Heubner) 1702.

Azine.

Indamin- u. Azinsynthese (Bucherer) 1425. Oxasinfarbstoffe (Nietzki u. Becker) 1528. Chinoide Atomgruppier. in Oniumkörpern (Kehrmann) 75.

Absorptionsvermögen und Fluorescenz des Resorufins (Wick) 1633. 1634.

Unsymm. substit. Thianthrene (Fröhlich) 705. — Sulfhydrate von Farbbasen (Pellet u. Grand) 1529. — Oxdiazine (Diels u. Sasse) 1851. — Pyrimidinderivv. aus Purinbasen (Burian) 140; (Merck) 655*. — 2-Alkyliminopyrimidine (Merck) 956*. — Mercaptanderivv. hydroxylierter Phenazine (Farbwerke) 1667*. — Safraninone der Fettreihe (Farbwerke) 1717*. — Kondensat. des Acetylguanamins mit arom. Aldehyden (v. Humnicki) 706.

Pyrimidine (Wheeler u. Johnson) 1087. — Einw. von HNO_3 auf das Trimethylenurein und Hydrouracil (Franchimont u. Friedmann) 1248; von CH_3J auf 2-Anilino-6-oxypyrimidin; 2-Anilinopyrimidin (Johnson u. Heyl) 1248. — Thymin-4-carbonsäure (Johnson) 1581. — Salze des Cytosins, Isocytosins, 6-Aminopyrimidins und 6-Oxypyrimidins (Wheeler) 1529. — Uracil-4-carbonsäure (Wheeler) 1634.

2,2-Dialkyl-4-chinazolone; Alkylierung von 2-Alkyl-4-chinazolonen (Bogert u. Seil) 255. — Einw. von Iminoäthern auf Aminoester (Finger) 1088. — Chinazolinderivv. (Finger) 1089.

Piperazin und 1,5-Dihalogenpentane (v. Brann) 471.

Apocofranin u. Homologe (Barbier u. Sisley) 257. — Einw. von Hydroxylamin auf Safranone (Fischer u. Römer) 1427.

Dihydratotetrasin (Busch) 412. — Synthese von 1,3,6,8-Naphthotetrasinen aus p-Diaminoterephthalsäure und Derivv. (Bogert u. Nelson) 542.

Krystallogr. Bestst. organ. Verbh. (Boeris) 706. — Dimethyldiphenylhexamethylenimin (Bargellini) 1582.

Eiweißkörper.

Synthese v. Protein durch Einw. v. Pepsin (Robertson) 412; durch Einw. v. Trypsin (Taylor) 412. — Verbrennungswärme vegetabilischer Proteine (Benedikt u. Osborne) 412. — Labwrkg. auf Casein (Van Herwerden) 472. — Analyse der Nucleinsäuren (Steudel) 413. 1585. — Vervollständigung der Gleichgewichtsoberfläche beim System: Globulin, MgSO_4 , W. (Scaffidi) 472. — B. von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine (Fischer u. Abderhalden) 545. 1636. — Verhalten des Globulins zu den Salzen (Morochowets) 546. — Spaltungsprodd. des Eialbumins (Levene u. Beatty) 613. — Tryptische Verdauung des Eialbumins (Levene u. Beatty) 613. — Hydrolyse der Proteine mittels verd. H_2SO_4 (Levene u. Alsberg) 613. — Tryptophangruppe im Proteinmolekül (Levene u. Rouiller) 613. — Molkenalbumose (Fuld) 614. — Hydrolyse des Legumins der Erbse (Osborne u. Clapp) 615. — Best. von $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ bei der Carboaminork. (Siegfried) 707. — Hydrolyse des Keratins aus Horn und aus Wolle (Abderhalden u. Voitnovici) 707. — Zus. der Proteine (Abderhalden u. Voitnovici) 707. — Proteine und Polypep-

tide (Fischer) 707. — Diaminosäuren des Koilins (v. Knaff-Lenz) 708. — Monoaminosäuren von Avenin (Abderhalden u. Hämäläinen) 708. — Koilin (Hofmann u. Pregl) 708. — Mengenverhältnis von Cystin in Hornsubstanzen (Buchtala) 709. — Eiweißkoagulation durch ultraviolettes Licht u. Ra (Dreyer u. Hanssen) 821. — Ggw. von P in krystallin. Eialbumin (Willcock und Hardy) 821. — Globuline (Hardy) 821. — Spaltungsprodd. des Milznucleoproteids (Levene u. Mandel) 928. — Jodothyron (Nürnberg) 1089. — Enteiweißung (Rona u. Michaelis) 1174. — Einw. verd. H_2SO_4 auf Eiweißstoffe (Langstein) 1174. — Desaminoglobulin (Lampel) 1175. — Einw. von Bromlauge auf Casein (Skraup u. Witt) 1175. — Thio-glutin (Seadikow) 1176. — Protogon (Gies) 1846. — Lösungsmittel für Eiweißarten (Ostrowsky) 1488. — Spaltungsprodd. beim Kochen v. Casein mit 25%ig. H_2SO_4 u. HCl (Abderhalden u. Funk) 1588. — Abbau des Edestins durch Pankreassaft etc. (Abderhalden u. Gigon) 1588. — Verh. der Elektrolyte bei d. Mastixfällung (Michaelis etc.) 1584. — Verbh. des Caseins mit SS. (Long) 1798. — Hydrolyse v. Hordein (Osborne u. Clapp) 1799; von Excelsin (Osborne u. Clapp) 1799. — Edestin aus Baumwollsaamen (Levi) 1879*. — Einw. von SS. auf Casein (Van Slyke, L. L. u. D. D.) 1928. — Globulin (Sutherland) 1924.

Unlöslichmachen v. Gelatine durch Chinon (Lumière etc.) 76. — Gerbung u. Adsorptionsverbh. der Gelatine (Cramer) 418. — Formung von Gelatine durch Salsmdd. u. Krystalle (Liesegang) 415. — Einw. von salpetriger S. auf Leim (Seemann) 478. — Desaminoglutin (Skraup) 709. — Reinigung von Gelatine (Siegfried) 870*. — Identifizierung v. Chitin durch seine physik. Konstanten (Sollas) 1846. — Gelatinegerbung (Abegg u. v. Schroeder) 1846. — Hydrolytische Spaltung der Gelatine u. Schichtenbildung des Silberchromats (Liesegang) 1584.

Spinnenseide (Fischer) 258. 1585. — Abbau der Keratine mit H_2O_2 (Breinl u. Baudisch) 413. — Chem. Stellung der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure) (v. Fürth u. Jerusalem) 928. — Inosinsäure (Neuberg u. Brahm) 1176.

Koagulosen (Lawrow) 1585. — Dissoziation von Serumglobulin bei verschied. H-Ion-Konzentrationen (Robertson) 1704. — Phosphatide des Eigelbes (Stern u. Thierfelder) 1852.

V. Physiologische Chemie.

Physiolog. Chemie (Jolles) 415. — Vorhandensein einer nur teilweise durchlässigen Membran in Gramineensamen (Brown) 709. — Capillarchemie u. Physiologie (Freundlich) 1750.
 Reduzierende Bestandteile der Zelle (Heffter) 822. — Artspezifität der Pflanzenzelle (Magnus u. Friedenthal) 928.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Fe im tierischen u. pflanzlichen Gewebe (Mouneyrat) 258. — Best. von Extraktiv- u. Proteinphosphor (Koch) 415. — Analyse von Trauben der Ätnagegend, V. von Nitraten u. Reduktion in den Mosten (Spica) 996. — Biolog. Kreislauf anorgan. Elemente in den Seesalgen (Scurti u. Caldieri) 1089. — Normaler Mn-Gehalt der Mistellen (Massol) 1704. — Salpetrige S. in Erythrina (Weehuizen) 1751. — N-Gehalt von Weizen (Thatcher u. Watkins) 1799.

Sojaphytosterol (Bloch und Klobb) 77. — Ursprung u. Herst. von Campher (Rusby) 76. — Vorkommen von Cumarin in Achlys Triphylla (Bradley) 842. — Holz von Morinda citrifolia (Oesterle) 824. — β -Amyrinacetat aus Balata (Cohen) 1251. — Lupeol, α - u. β -Amyrin aus Breck (Cohen) 1251. — Giftpflanzen von Westaustralien (Mann u. Ince) 1847. — Campherbäume (Tarbouriech) 1348.

Mannit in Jasminen (Vintilescu) 77. — Früchte von Cornus mas. (Schindelmeiser) 259. — Wrkg. von Gersten- u. Malzextrakt auf die widerstandsfähigsten Dextrine (Wolff) 416. — Kohlehydrat in den Früchten der Ulmen (Passerini) 478. — Verzuckerung von l. Stärke durch Gerstenextrakt (Fernbach u. Wolff) 614. — Hemicellulosen in den Samenschalen von Cucurbita Pepo (Castoro) 710. — Pektin u. Protopektin (Tschirch) 996. — Diastatische Verflüssigung des Stärkemehls (Fernbach u. Wolff) 997. — Pentosane von Soia hispida (Borghesani) 997. — Ggw. von Raffinose in Tarex baccata L. (Hérissey u. Lefebvre) 1089. — Topographie des Zuckers u. Nichtzuckers in der Zuckerrübenwurzel (Urban) 1858.

P-Gehalt aus Pflanzensamen dargestellter Lecithinpräparate (Schulze) 416. — Bienenwachs u. Bienenharz (Dieterich) 1428. — Verbreitung von anhydrooxy-

methylenliphosphorsäuren Salsen in Pflanzen (Susaki u. Yoshimura) 1636. — Psyllalkohol des Hummelwachses (Sundwik) 1858.

Samenfett von Canarium commune L. (Pastrovich) 824. — Himbeerkernöl (Krtizan) 928. — Baumwollsamensöl (Meyer) 924. — Lipoidlöslichkeit des Ricinusöles (Filehne) 1251.

Eucalypten (Smith) 1089. — Mastixharz (Andée) 825. — Harzgunmi des Mango- baumes (Hooper) 997. — Urheber der Milchkoagulation im Saft des chines. Maulbeerbaumes (Gerber) 1429. — Grundlinien einer physiol. Chemie der pflanzl. Sekrete (Tschirch) 1535.

Einfluß des Eiweißgehaltes u. der Kornschwere einer Gerste auf Malz- u. Extraktausbeuten (Neumann) 478. — Eiweißkörper der Erbse (Osborne u. Harris) 614. — Rotationsvermögen der Proteine des Weizenmehles (Lindet u. Ammann) 825. 1535. — N des Zeins (Sovave) 1091. — Die Nichtexistenz von Protogon als chem. Verb. (Rosenheim u. Tebb) 1252.

Samen von Phaseolus lunatus (Lange) 168. — Chem. Eigenschaften von Amanitotoxin (Schlesinger u. Ford) 1848.

Glucoside von Oleaceen (Vintilescu) 164. — Bakankosin (Bourquelot u. Hérissey) 164. — Verteil. des Vicianins u. seiner Diastase in den Leguminosenskörnern (Bertrand u. Rivkind) 259. — Cyanbildung in Pflanzen. Phaseolunatin u. die vereinten Enzyme in Flachs, Cassava und Limabohnen (Dunstan etc.) 710. — Amygdonitrilglucosid in Cerasus Padus (Hérissey) 1848. — Ggw. von Aucubin in den verschied. Arten von Plantago (Bourdier) 1535. — NaCl als Sensibilisator pflanzlicher Fermente (Gerber u. Ledebt) 1637. — Linamarin, ein HCN-bildendes Glucosid (Jorissen) 1637; (Gilkinet) 1637. — Cyanbildendes Glucosid des Leins (Dunstan u. Henry) 1637. — Einw. von NaF auf die Milchkoagulation (Gerber) 2064. — Menge der HCN aus Phaseolus lunatus (Guignard) 2064.

Oxydierende Fermente (Chodat u. Staub) 77. — Labferment des Feigenbaumes (Briot) 416. — Invertin oder Sucrase u. Saccharose im Weinstock u. in Früchten (Martinand) 417. — Cruciferenlab (Gerber) 546. — Tyrosinase in Weizenkleie (Bertrand u. Mutermilch) 615. 1848. —

- Hydrolyt. Eigensch. des Crotonsamens (Scurti u. Parrossani) 710. — Über das lytolytische Vermögen der Crotonsamens (Scurti u. Parrossani) 710. — Ggw. eines proteolytischen Enzyms im Crotonsamens (Scurti u. Parrossani) 711. — Einfl. der SS. auf die Wrkg. der Laccase (Bertrand) 998. — Lab der Rubiaceen (Gerber) 998; der Cruciferen u. Rubiaceen (Javillier) 1177. — Oxydierende Fermente, Tyrosinase u. Eiweißabbau (Chodat) 1429. — Pflanzenlabfermente oder -chymasen (Bruschi) 1586. — Enzym Phytase, das Anhydrooxymethylendiphosphorsäure spaltet (Suzuki etc.) 1687. — Revertase in den Pilzen (Pantaneli) 1751. — Antiinulase (Salki) 2065. — siehe auch: Katalyse S. VII, sowie tierische Enzyme S. XXXV.
- Pflanzenalkaloide (Pictet u. Court) 1854.
- Aloe (Léger) 711. — Aloehölzer u. andere Riechhölzer (Boorsma) 164. — Indigo liefernde Pflanze (Perkin) 342. — Kryst. Prinzip der frischen Cola (Goris) 417. — Boletus Bellini, Inzenga (Chiappella) 547. — Bastardblauholz von Jamaika (Drabble u. Nierenstein) 547. — Cucumis Trigonus (Roxb.) u. Colocynthis (Naylor u. Chappel) 924. — Scharfschmeckende Bestandteile des Ingwers (Garnett u. Grier) 924. — Frucht von Brucea antidysenterica, Lam. (Power u. Salvy) 925. — Rinde von Brucea antidysenterica, Lam., u. Brucea sumatrana, Roxb. (Salvy u. Thomas) 925. — Teeblüte (Perrot u. Goris) 998. — Viola odorata (Marchetti) 1091. — Samen von Pinus Cembra (Schulze) 1252. — Lippia scaberrima (Power u. Tutin) 1480. — Frucht von Styrax Obassia Liebold et Zuccarini (Asahina) 1481. — Samen des Parakautschukbaumes (Dunstan) 1481. — Collinsonia Canadensis (Chevalier u. Abal) 1800. — Eßbare Samen aus China (Langley) 2066. — Colanüsse (Perrot u. Goris) 2066. — Frucht von Celestrus scandens u. Solanum dulcarum (Wells u. Reeder) 2067.
- Pflanzenphysiologie.**
- Spezifität der Verwandtschaftsrk. der Pflanzen (Magnus u. Friedenthal) 474. — Aufnahme präzipitierbarer Substanz durch höhere Pflanzen (Kraus etc.) 1258.
- Einfl. des Lichtes auf die Keimung. Licht-harte Samen (Kinzel) 926. — Biochem. Funktion des Zeins (Soave) 1091. — Proteolytische Veränd. in keimenden Limabohnen (Suzuki) 1253.
- Korrelationen im pflanzlichen Stoffwechsel (Hansteen) 825. — Wanderung der Alkaloide aus dem Fropfreise in die Unterlage (Schmidt u. Meyer) 1177. — Wanderung von Hyoscyamin aus einem Daturapfropfreis auf Kartoffelknollen (Lewin) 1925. — Autolyse im Endosperm des Ricinus (Bruschi) 1800.
- Gegen die Peronospora der Weinstöcke (Tomei) 1688. — Nährstoffaufnahme der Zuckerrübe (Strohmer) 165.
- Reifen von Orangen (Bigelow und Gore) 617. — Einfl. von $MgSO_4$ auf das Wachstum v. Keimlingen (Burlingham) 999. — Ernährungsunterschiede der Leguminosen u. Gramineen (Lemmermann) 1751. — Entw. von Kohle, Asche und W. mit dem Alter der Pflanzen (Tribot) 1856. — Kohlenstoffsassimilation in natürl. Gewässern (Nathansohn) 615. — Assimilation des N durch Pilze (Ternetz) 1586.
- Rolle der Phenole, der Gerbsäuren u. der Oxybenzoesäuren bei der Korkbildung (Drabble u. Nierenstein) 79. — Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen (Roure-Bertrand fil.) 474. — B. von Asparagin u. Glutamin in Keimpflanzen (Schulze) 476. — Physiologie der Gummibildung bei den Amygdaleen (Ruhland) 926. — Aufbau der Eiweißstoffe in den Pflanzen (Zaleski) 1258. — Autolytische NH_4 -Bildung in Pflanzen (Zaleski) 1254. — Ansammlung von radioakt. Subst. in Pflanzen (Acqua) 1587. — Umsatz der Nucleinsäure in keimenden Samen (Zaleski) 1254.
- Einfl. der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze (Michaels) 417. — Giftwrkg. von Salzen auf Spirogyra u. Entgiftung durch Ca-Salze (Benecke) 926. — Mn und Entw. der Pflanzen (Salomone) 999. — Parasitäre Phanerogamen u. Nitrate (Mirande) 1482.
- Einfl. der Beschattung während der Reife auf das Weizenkorn (Thatcher u. Watkins) 616. — Einw. von Licht auf Glucoside, Enzyme, Toxine und Antikörper (Dreyer und Hansen) 1688.
- Wanderung der Riechstoffe (Charabot u. Laloue) 79. 1091. 1925. — Verteil. der Terpenverbb. in den Organen einer perennierenden Pflanze (Charabot u. Laloue) 259.
- Bestandteile des Tierkörpers.**
- Fluor in den Schalen nicht mariner Mol-lusken (Carles) 342. 1000. — Normales V. von Mangan in den Geweben der Süßwassermuscheln Unio u. Anadonta (Bradley) 418.

- Verh. der Harnsäure gegenüber tier. Extrakten u. Alkalien (Mitchell) 418.
- Hämolyse durch Substanzen homologer Reihen (Fühner u. Neubauer) 165. — Glucose aus virtuellem Blutzucker (Lépine u. Boulud) 166. — Globulin der koagulierbaren Substanz des Blutes (Morochowetz) 166. — Beobachtung des resorbierten Fettes im Blut mit dem Ultrakondensor (Neumann) 166. — Auftreten der Lackfarbe in Blutkörperchen-suspensionen unter dem Einfl. d. Wärme (Gros) 476. — Blutjecorin u. das physik.-chem. Verh. des Zuckers im Blut (Mayer) 617. — Hämolyt. Kraft der Alkohole (Fühner) 1000. — Quantit. Best. durch Hämolyse (Vandevelde) 1000. — Geschwindigkeit der Hämolyse roter Blutkörperchen unter Einw. von Licht etc. (Dreyer u. Hanssen) 1177. — Chem. Hämolsine (Vandevelde) 1178. — Einfl. d. Außentemperatur auf d. Blutzucker-gehalt (Embden etc.) 1254. — O-Tension des Blutes (Osborne) 1254. — Viscosität des Blutes (Burton-Opitz) 1432. — Erhaltung des arteriellen Druckes beim Menschen nach Applikat. von Strömen (Bergonié etc.) 1432; (d'Arsonval) 1432. — Harnsäuregehalt des Blutes bei purin-freier Kost (Brugsch u. Schittenhelm) 1545. — Blut u. Harnsäure (Brugsch u. Schittenhelm) 1546. — Oxydationsprodd. d. Cholesterins in Knochen u. Blut (Lifschütz) 1638. — Inaktivierung u. Regeneration d. Komplemente (Noguchi) 1639. — Lipolytische Form der Hämolyse (Noguchi) 1639. — Chem. Komplementsubstanzen (Noguchi) 1926. — Ca im Blut bei experimentell. Säurevergiftung (Allers u. Bondi) 1926.
- Künstl., salzreiche Sera u. ihre Wrkg. auf die Blutströmung 548. 826. — Opsonin (Muir u. Martin) 618. — Serumglobulin des menschl. Blutes (Patein) 711. — Hämolyt. Wrkg. der Gallensäure u. ihrer Salze (v. Fenyvessy) 926. — Beziehungen der Lipide zur Serumhämolyse (Dautwitz u. Landsteiner) 1000. — Physik. Eigenschaften von Pferdeserum (Mellanby) 1432. — Organ. Bestandteile d. Serums (Letsche) 1537. — Blutserum bei Infektionen mit Pyogenes comm. (Bolognesi) 1639. — Gleichgewichtsbeziehungen des Serumweißes zu and. Serumbestandteilen (Oker-Blom) 1640. — Hämolsine u. die cytotoxischen Sera (Sachs) 1931. — Inaktivierung d. Komplemente im salzfreien Medium (Sachs u. Teruchi) 1932. — Quantit. Methoden mit hämolyt. Serum (Manwaring) 2067.
- Erzeugung hochwertiger Muskeleiweiß-antisera für die Fleischdifferenzierung (Schmidt) 1179. — Komplementbindung (Seligmann) 1433. — Komplemente bei der Dialyse (Brand) 2067. — Hämolyt. Komplemente (Hecker) 2067. — Hämolyt. Wrkgg. isomerer Verbb. (Vandevelde) 1177. — Gallenhämolyse (Bayer) 1178. — Ambozeptoren bei der Hämolyse (Sachs u. Bauer) 1931.
- Menschlicher Bauchspeichel u. Ferment-gesetz des Trypsins (Faubel) 927.
- Fett in Leber, Niere u. Herz (Hartley) 1255. — Funktionelle Prüfung d. Leber (Glaessner) 1538. — Zus. d. Leber (Profitlich) 1640.
- Nucleinsäure aus der menschl. Placenta (Kikkaji) 1856. — Vers. mit Galle u. Gallenimmenserum (Bermbach) 418. — Cholin in der Nebenniere (Lohmann) 259. 418. — Cholin in der Cerebrospinalfl. (Rosenheim) 927. — Cerebrospinalfl. (Lehndorff u. Baumgarten) 1538.
- Zucker aus Froscheiern (Van Ekenstein u. Blanksma) 1001. — Cetylalkohol aus Dermoidcysten Fett (Ameseder) 476.
- Ausfällung reinen Caseins aus Frauenmilch; Labhemmende Wrkg. d. Frauenmilch (Fuld u. Wohlgemuth) 927. — Mucoferrin (Cavazzani) 1926.
- Carnosin (Gulewitsch) 712. — Verteilung des Muskelglykogens bei ernährten u. hungernden Individuen etc. (Maignon) 1001. — Salze d. Muskels (Urano) 1179. — Änderungen der Muskeln während der Ermüdung (Buglia) 1640. — Einw. neutraler Salze auf die Koagulations-temp. d. Muskelalbumine (Bonamartini) 1641. — Glykogengehalt der menschl. Muskeln u. seine Abnahme nach dem Tode (Moscati) 1926.
- Chem. Rk. der isolierten Froschnetzhaut (Dittler) 1934.
- Pigmente der Batrachier (Magnan) 259. — O-Gehalt des Pferdeoxyhämoglobins (Piettre u. Vila) 419. — Melanotische Pigmente u. fermentat. Melaninbildung (v. Firth u. Jerusalem) 928. — Haar-pigment; Chorioidealpigment (Spiegler) 1255.
- Lecithingehalt des Knochenmarkes bei Tieru. Mensch (Glikin) 843; (Otolaki) 843.
- Ursache der sauren Rk. des Harns (Wagner) 79. — Nachw. toxischer Basen im Harn (Kutscher) 166. — Tag- u. Nachtharne (Österberg u. Wolf) 419. — Harn v. Kälbern (Langstein u. Neuberg) 843. — Harnstoffgehalt des menschl. Harns (Lippich) 419. — N- und S-haltige organ. SS. im norm. Menschenharn (Liebermann) 420. — Nachw. organ. Basen im Pferdeharn (Achelis u. Kutscher) 420. — Ursache der Acidität des normalen Harns

(Moor) 548. — Alkal. Gärung d. Harns (Kühl) 548. 826. — Milchiger, Nucleoalbuminoid enthält. Harn (Guillaumin) 1001. — Giftigkeit des Harns (Florence) 1179. — N-haltige Harnbestandteile (Jolles) 1180. — Chem. Natur der Harnfarbstoffe (Dombrowski) 1841. — Vom Indol sich ableitendes Harnpigment (Benedicenti) 1857. — Aminosäuren im normalen u. kranken Harn (Mancini) 1927. — V. v. Pentosen im norm. Harn (Funaro) 1927. — Oxyproteinsäurefraktion des Harns (Ginsberg) 1929.

Einw. v. Fleisch- u. Hefeextrakt auf Zus. des Magensaftes beim Pawlowschen Hund (Hoffmann u. Wintgen) 712. — Komplex. Hämolyse, Darst. d. Lecithids (Wohlgemuth) 343. — Gefrierpunkts- erniedrigung des Pankreassaftes (Pin- curnohn) 618. — Pankreasaakonkremente (Scheunert u. Bergholz) 718.

Milchserum (Landolf) 548. — Spontane Ausscheidung einer Caseinverb. aus Milch (Preti) 1857.

Hundespeichel (Mendel u. Underhill) 420.

Ursprung der Oxydasen u. Reduktasen in Kuhmilch (Jensen) 167. — Lipolyse, Agglutination u. Hämolyse (Neuberg, Reicher) 343. — Katalase (Lesser) 549. — Guajack. des Blutes (Lesser) 549. — Fermente u. Antifermente (Jakoby) 618. — Nucleinfermente des Embryos (Jones u. Anstrian) 619. — Abspaltung v. Aceton aus acetessigsäuren Salzen durch Organanausäuge u. Eiweißkörper (Pollak) 1001. — Oxydasen (Dony u. Van Duuren) 1091. — Einw. v. Wärme auf das Labferment (Siegfeld) 1841. — Einw. v. Farbstoffen auf Verdauungsfermente (Houghton) 1800. — Konstitution der Labdiastase (Scala) 1800. — Tierische Peroxydasen (von Czylarz u. von Fürth) 1928. — Aktivierung u. Reaktivierung des Pankreassteapsins (Donath) 1929. — Permeabilität künstl. Lipoidmembrane für Profermente (Swart) 1985. — siehe auch: Katalyse S. VII, sowie: pflanzliche Fermente S. XXXII.

Wirkg. d. Pankreassaftes auf das Hämolyse des Cobragiftes u. seine Verbb. mit dem Antitoxin u. Lecithin (Teruuchi) 167. — Toxolecithide (Morgenroth u. Carpi) 344. — Lecithide des Schlangengiftes (Kyes) 344. — Spermengifte (Günther) 548. — Toxine der Vibrionen (Arinkin) 1641. — Antigene tierischen Ursprungs (Sachs) 1984. — Elektrische Ladung v. Toxin u. Antitoxin (Bechhold) 2068.

Faecesfette (Long und Johnson) 1433. —

Purinbasen der menschl. Placenta (Kik- koji u. Iguchi) 713. — Eigelb (Barbieri) 826.

Tierphysiologie.

Chem. Koordination der Körpertätigkeiten (Starling) 167. — Leitung eines Nervenimpulses (Maxwell) 2069.

Autolyse (Preti) 713. — Fermentative Polypeptidspaltung (Abderhalden und Michaelis) 714. — Spaltung der Rhizoma Filicis maris durch animalische Enzyme (Gonnermann) 928.

Osmot. Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigelleier (Loeb) 420. — O, osmot. Druck, SS. u. Basen bei künstl. Parthenogenese (Delage) 826. 1180. — Parthenogenese ohne O (Delage) 1704.

Verwertung des Amidgemisches der Melasse durch den Wiederkäuer (Völitz) 79. 477. — Scheinfütterungsvers. am erwachsenen Menschen (Karnelson) 476. — Nachw. des Überganges v. Nahrungsfett in die Milch durch Jodfütterung (Caspary u. Winternitz) 549. — Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes (Abderhalden u. Rona) 714. — Ernährung des Kindes (Michel u. Perret) 827. — Ausnutzung der Nahrung während des Gebrauchs von Brunnen (Kolb) 1538. — Eiweißbedarf der Milchkühe (Kellner) 1642. — Eiweißersatz durch Amide (Friedlaender) 1705. — Nährwrgk. der Gelatine (Murlin) 1927.

Anpassung der äußeren Kiemen bei Sauerstoffmangel (Babák u. Dédek) 168. — Atmungsapparate (Tissot) 344. 421. — Wasserstoffbildung bei der Atmung der Pilze (Kostytschew) 477. — Anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung (Kostytschew) 477. — Ausscheidung der CO₂ in den Lungen (Bohr) 1538.

Assimilationsweise der Elastinalbumosen (Borchardt) 168. — Wirkg. von artfremdem Blutserum im Tierkörper nach Zufuhr per os u. subcutan (Heilner) 929. — Verhalten von Polypeptiden gegen Pferdeblutplasma u. -serum (Abderhalden u. Oppler) 1859. — Abbau von Polypeptiden durch die roten Blutkörperchen und -plättchen des Pferdeblutes (Abderhalden u. Deetjen) 1859. — Verhalten von Blutserum u. Harn gegen Glycyl-l-tyrosin (Abderhalden u. Rona) 1860. — Mechanismus der Wasserabgabe von Blut (Carlson, Greer und Becht) 1927.

Ausscheidung des Chinins im Harn (Schmits) 80. — Harnfärbung als Folge der Einnahme von Indolcarbonsäure (Porcher u.

- Hervieux) 1002. — Färbung des Harns bei Lysolvergiftung (Matter) 1002. — Exkretion von Creatinin beim neugeborenen Kind (Amberg u. Morrill) 1348. — Wrkg. des Suprarenins auf d. Harnsekretion (Biberfeld) 1484. — Molekularkonzentration des Harnes (Giunti) 2069. — Phys.-chem. Verhältnisse und Harnsekretion bei Hühnern (d'Errico) 1002. — Reiz zur Diurese (Frey) 1985. — Hinderung der Wasserdurese durch die Narkose (Frey) 1985.
- Wrkg. des NaCl u. des NaHCO₃ auf die Magensaftsekretion (Rosenblat) 619. — Einfl. von Arzneimitteln auf die Magensaftsekretion (Feigl) 1589.
- B. von Glykogen in der Leber (Grube) 168. — Physiologie des Blinddarmes bei Pflanzenfressern (Ustjanszew) 845. — Wrkg. des Strychnins auf Nervenfasern (Forli) 929. — Glykogenumsatz in der Kaninchenleber (Bang etc.) 1002. 1256. — Einfl. anorgan. u. organ. SS. auf die Autolyse d. Leber (Arinkin) 1858. — Leberautolyse (Abderhalden u. Prym) 1861. — Preßsaft von Muskeln u. Herzschlag (Macleod) 1928.
- Künstl. Darst. der therapeut. Sera (Czajkowski) 1180. — Leukocyten als Agenzien der Immunisation (de Poehl) 1181.
- Notwendigkeit von freiem O für die entwicklungserregende Wrkg. hypertoni-scher Legg. (Loeb) 168.
- Verdauung von rohem Hühnereiweiß durch Papain (Sachs) 168. — Eiweißumsatz bei der Verdauungsarbeit (Roehl) 549. — Eigenschaften u. Zus. des durch Scheinfütterung gewonnenen Hundemagensaftes (Rosemann) 550. — Hemmung der tryptischen Verdauung (Hedin) 715. — Harnsäure u. Verdauung (Hirschstein) 1181. — Verdaulichkeit der Mannanen durch Diastasen (Gatin) 1181. — Alkal. Verdauung (Euler) 1800. — Fermentative Polypeptidspaltung (Abderhalden u. Gigon) 1858. — Abbau des Caseins durch Pankreassaft (Abderhalden u. Voegtlin) 1861. — Einfluß der Nahrungsmenge auf d. Magenverdauung (London u. Polowzowa) 1862. — Alkohol im Verdauungstraktus (Nemser) 1862. — Abbau des Diglycylglycins und der Biuretbasis im Magendarmkanal des Hundes (Abderhalden etc.) 1862. — Verhalten des Fleisches im Magen (London u. Polowzowa) 1868. — Verdauung der Fette im tierischen Organismus (Levites) 1863.
- Wrkg. des Asparagins auf den N-Umsatz u. -Ansatz im Tierkörper (Lehmann) 80; (Müller) 80. 1484. — Einfl. der schnellen Luftverdrängung im Automobil auf den Stoffwechsel (Mouneyrat) 345. — Verh. des Kreatins bei der Autolyse (Gottlieb u. Stangassinger) 421. — Alimentäre Glucosurie bei Hunden mit Eeks Fistel (De Filippi) 550. 929. — Anteilnahme elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere (Oppenheimer) 619. — Eiweißstoffwechsel bei niedriger N-Nahrung (Österberg u. Wolf) 929. — Stoffwechsel im Hunger (Cathcart) 929; (Cathcart u. Fawcitt) 1181. — Hungerharn (Cathcart) 1642. — Nährwrkg. des Asparagins (Kellner) 980. — Stoffwechsel u. Energieverbrauch bei pankreaslosen Hunden (Falta etc.) 1008. — Zers. des Adrenalins durch d. Organismus (Gioffredi) 1008. — Nicht gärungsfähige Kohlehydrate im Organismus (Brasch) 1182. — Einfluß des Fettgehaltes im Kakao auf die Ausnutzung von N-Substanz und Fett der Nahrung (Gerlach) 1182. — Kohlehydratstoffwechsel (Spiro) 1255. — Nucleinstoffwechsel in der Schweineleber (Schittenhelm u. Schmid) 1589; in menschlichen Organen (Schittenhelm u. Schmid) 1589. — Einfluß des Duodenums auf den Kohlehydratstoffwechsel (Pflüger) 1540. — Substinierung von Cl durch Br im Tierkörper (Böninger) 1589. — Stoffwechselvers. bei Urannephritis am Hunde (Siegel) 1540. — Resorptionsverhältnisse von Monoamino-säuren im Magendarmkanal (Abderhalden etc.) 1861. — Fettresorption aus isolierten Darmschlingen (v. Fürth u. Schütz) 1980. — Percutane Resorption einiger Salicylsäureester (Impens) 1985. — Einfluß v. A. auf den Stoffwechsel des Leberglykogens (Salant) 2070.
- Einfl. des CO₂-Gehaltes der Atemluft auf Schmetterlingspuppen (v. Linden) 827.
- B. des Lachsprotamins (Weiß) 421. — B. von Kreatin u. Kreatinin im Organismus, besonders der Kaninchen (Dorner) 715. — Glyoxylsäure bei Gravidität, Geburt u. Puerperium (Hofbauer) 715. — Phys.-chem. Eigenschaften der postmortalen Lymphe (Jappelli u. d'Errico) 980. — Einfluß von Nahrungsmangel auf den Glykogengehalt (Pflüger) 1182. — Ausscheidung von Alanin durch den Harn (Oppenheimer) 1256. — Harnsäuresynthese beim Menschen u. Säugetier (Pfeiffer) 1256. — Einfluß der Ausschaltung des Zwölffingerdarmes auf Zuckerausscheidung u. Beziehung zur experimentellen Pankreasdiabetes (Ehrmann) 1540. — Exstirpationen des Duodenums (Pflüger) 1540. — Ansatz von Lecithin u. Verhalten im Organismus (Franchini)

1643. — Gehalt von befruchteten Hühner-eiern an Tyrosin, Glykokoll u. Glutaminsäure (Abderhalden u. Kempe) 1863. — B. von Rechtsmilchsäure bei der Autolyse der tierischen Organe (Kikkoi) 1864. — Autolyse und Zellverfettung (Sarl) 1929.
- Vergiftung der Blutcapillaren (Heubner)** 80. — Wrkgg. der Metalle der Nickelgruppe (Wohlwill) 81. — Jodverteilung nach Einfuhr verschiedener Jodverb. (Loeb) 81. — Pharmakolog. Verhalten von Oxybenzyltanninen (Hildebrandt) 82. — Verhalten von Mesityloxyd und Phoron im Tierkörper (Lewin) 82. — Kumulationswrkg. des Digitalis (Cloetta) 83. — Wrkg. v. Atropin u. Physostigmin auf das Pankreas (Modrakowski) 169; auf den Dünndarm von Katzen (Unger) 1434. — Physiologie der Wasserwrkg. im Organismus (Heilner) 477. — Wrkg. des Oxykaffeins u. anderer Methylharnsäuren (Starkenstein) 477. — Physiol. Wrkg. einiger Farbstoffe u. ihre Ausscheidung im Harn (Gautrelet u. Gravellet) 551. — Organ. Ionenwrkgg., speziell des Guanidins (Fühner) 551. — Diuretische Wrkg. des Thymins (Levene) 619. — Geschmack (Becker u. Herzog) 716. — Verhalten von Glykogen beim heterothermen Tier (Weinland u. Biehl) 980. — Vers. mit Cocain-Adrenalin u. Andolin an überlebend. Blutgefäßen (Meyer) 981. — Pilocarpin (Zeri) 1008. — Pharmakodynam. Wrkg. des Colatins (Chevalier u. Goris) 1008. — Relative Giftigkeit der Cr-, Al- u. Mg-Salze; Vergleiche mit denselben Eigenschaften der seltenen Erden (Hébert) 1008. 1802. — Biolog. Verhalten von Phenylalkylamiden u. Phenylalkylammoniumbasen (Hildebrandt) 1093. — Wrkg. von KCl auf den Kontraktionsakt des Muskels (Fahr) 1189. — Anticytolyt. Wrkg. von Salzen mit 2-wertigen Metallen (Loeb) 1189. — Giftige Anilinfarbstoffe (Meyer) 1189. — Physiopathol. Wrkg. kolloidaler Metalle auf den Menschen (Ascoli und Isar) 1189. — Bebeerin (Hildebrandt) 1184. — Fütterung von Bienen mit ultramarinhalt. Zucker (P.) 1184. — Giftwrkg. von Hydroxylamin u. Hydrazin (Loew) 1349. — Physiol. Einww. von Konzentrations- und Salzgehaltsänderungen des W. auf Fische (Sumner) 1540. — Einw. des Hirudins auf den Kreislauf (von Hertzen und Ohman) 1643. — Wrkg. N-haltiger, organ. Stoffwechselprodd. auf das Säugetierherz (Backman) 1643. — Wrkg. positiv geladener Kolloide, von kolloidalem Pd etc. auf die Leberautolyse (Ascoli u. Isar) 1643. — Chem. u. physikal. Beziehungen zwischen Fischen und deren umgebendem Medium (Sumner) 1801. — Magenauausscheidung beim Gebrauch von NaCl-Wässern (Coleschi) 1801. — Einfluß von Arneimitteln auf die Ausscheidung von Harnsäure u. Kreatinin (Rockwood u. Van Epps) 1802. — Beziehung der Phenole zur H₂SO₄-Ausscheidung (Spiegel) 1802. — Einfluß v. Abführmitteln etc. auf den Gehalt des Dünndarms an Secretin u. Enterokinase (Alessandro) 1802. — Calciumformiat u. -acetat im Organismus (Bonanni) 1803. — Toxikolog. Vergleich von Chinisol, Lysol u. Kresol (Weyl) 2070.
- Hämolyt. Effekt von Becquerelstrahlen (Salomonsen u. Dreyer)** 84.
- Giftigkeit des AsH₃ (Hébert u. Heim)** 619. — Giftwrkg. von Dynamitverbrennungsgasen bei unvollkommener Explosion (Jacobj u. His) 827. — Wrkg. gewisser anorgan. u. organ. Substanzen auf Fische (Sartory) 1008. — Anorgan. Gewebsteile bei phosphorvergifteten Tieren (Kochmann) 1435. — Adsorption u. Giftigkeit von Salzlsgg. für Süßwassertiere (Ostwald) 1986.
- Schicksal des Phenylharnstoffs und der Oxanilsäure im Organismus des Hundes (Sealaskin u. Kowalewski)** 845; des NH₂ bei Injektion von (NH₄)₂CO₃ (Kowalewski u. Markevics) 845. — Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen (Michaelis) 620. — Ausscheidungskurve der Borsäure (Michaelis u. Maaß) 981. — Verhalten von Kaffein im Tierkörper (Gurewitsch) 1184. — Übergang von Arzneistoffen in die Frauenmilch (Bucura) 1540. — Eiweißverdauung im Magendarmkanal des Hundes (Abderhalden) 1541. — Verhalten von d-Alanin im Hundeorganismus (Abderhalden, Gigon und London) 1541. — Urobilin im Kaninchen-Organismus (Fromholdt) 1864.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

- Oxydaserk. in fl. Kulturen von Pilsparasiten (Gautier) 169. — Wildiers' Bios (Ide) 260. — Sporenresistenz (Kneubühler) 1644.
- Gärvers. mit Malzextrakt (Mumme) 169; (Lindner) 169. — Entstehung des Glycerins bei der alkoh. Gärung (Reisch) 260. — Eiweißbildung in niederen Pilzen (Loew) 551. — Redukt. der Nitrats in Mosten (Spica) 996. 1094. — Bakteriöl. Unterss. über Weinessiggärung (Henneberg) 1004. — Alkoholoxydase (Rothenbach u. Hoffmann) 1004. — Alkoh. Gärung durch Hefe (Kühl) 1094. — Theorie der alkoh. Gärung (Löb) 1256. — Konstitution wss. Lsgg. u. Einfl. der Salze auf die alkoh. Gärung (Vandevelde) 1485. — Gärung (Wohl) 1803. — Vergärung des Zuckers ohne Fermente (Schade) 1804.
- Enzyme der Hefe: Amygdalase (Caldwell u. Courtauld) 620. — Verss. mit Hefepressaft (Buchner u. Hoffmann) 421. — Zymase aus *Aspergillus niger* (Junitski) 422. — Kugelhefe u. Riesenzellen bei *Mucoraceen* (Bitter) 478. — Hydrolyt. Wrkgg. eines einzigen Enzyms (Marino u. Sericano) 478. — Natur der Enzyme (Armstrong, H. E. und E. F.) 620. — Einw. einiger Dämpfe auf Presshefe (Herzog u. Hörth) 828. — Einfl. der Mn-Salze auf alkoh. Hefen (Kaysers u. Marchand) 1004. — *Saccharomyces apiculatus* (Kühl) 1705. — Physiol. Zustand der Hefe (Lange) 1752.
- Wrkg. der Nickelsalze auf Mikroorganismen (Manvilow) 260. — Schwefelbakterien (Lauterborn) 479. — Lebensdauer der Milchsäurebakterien (v. Adelloff) 479. — Auf Feigen vorkommende Bakterien (Kühl) 479. — Wachstumserscheinungen von *Aspergillus* und *Penicillium* auf verschied. Nährböden (Kühl) 479. — Sproßpilze ohne Sporenbldg. in Brauereibetrieben (Will) 479. — Gärungssarcine (Pool) 551. — Einfl. der Spektralfarben auf die Sporenbildung der *Saccharomyceten* (Purvis u. Warwick) 621. — Bakteriengehalt der Luft u. des Erdbodens antarktischer Gegenden (Eckelöf) 828. — Anaerobe Bakterien (Kürsteiner) 931. 1706. — Zählung der Bakterien (Kühl) 931. — Bakterienlicht (Issatschenko) 932. — Wrkg. der CO_2 , des O und H auf Bakterien (Berghaus) 1644.
- Säurebildung durch *Oidium lactis* (Rullmann) 261. — Einfl. der Lactose u. der Milchsäure auf die Zers. von Casein durch Mikroorganismen (Lara) 170. — H-oxydierende Mikroorganismen (Bronias) 170. — *Aspergillus*arten (Wehmer) 260. — *Lactarius sanguifluus* Fr. u. die Lipase (Rouge) 261. — Colistamm (Masini) 828. — Einfl. des Luftsauerstoffs auf Gärfähigkeit typischer Milchsäurebakterien (Koestler) 932. — Armenisches Masun (Weigmann, Guber u. Huss) 933. — Aromabildende Bakterien (Huss) 933. — N-fixierende Bakterien (Löhnis und Pillai) 934. — *Bacillus macerans* (Scharinger) 934. — Absterbungstemp. der Colibakterien (Ringeling) 1005. — Nitifikationsmikroben (Omelianaki) 1094. — Bakterienflora des Flaschenbieres (Fuhrmann) 1094. — Wrkg. des proteolyt. Fermentes von *Bac. pyocyaneus* (Zak) 1258. — Zuverlässigkeit der Eijkman'schen Probe (Nowack) 1645. — Eijkman'sche Probe und ein Gärung erzeugendes Bakterium (Worthmann) 1645. — Bakterie *Plectridium novum* aus sterilisierter Dosenmilch (Huss) 1706. — Prodd. des *Bact. coli* in Symbiose mit Milchsäurebazillen etc. (Belonowaki) 1804. — *Bact. xylinum* in Schnellleßbildnern (Rothenbach u. Donselt) 1805.
- Innere Antiseptis (Bechhold) 422.
- Wrkg. von Giften auf *Aspergillus niger* (Wächter) 1095. — Antiseptische Wrkg. terpenfreier u. terpenhaltiger äth. Öle (Kobert) 1257. — Desinfektionswert des *Liquor cresolis compos.* (Mc Bryde) 1435.
- Wrkg. d. Tetanusbazillen (Rabinowitsch) 829.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*)

Desinfektion von Trinkwasser (Paternò u. Cingolani) 522. — Trinkwasserdesinfek-

tion mit Peroxyden (Novotný) 934. — Elektr. Reinigung des W. (Leffmann)

*) Analytisches s. S. L u. folg.

1436. — Abwasserdesinfektion mit Chlorkalk (Kranepuhl) 1646; (Kurpuweit) 1646. — Zinkhaltiges Trinkwasser (Schwarz) 1753. — Persische Mineralwässer (Lecomte) 716. 1259. 1805. — siehe auch: Geologie, S. XLIV, Wasserreinigung, S. LIV.
- Anwendung von Atmungsapp. in den Bergwerken (Kuss) 717. — Reinigen von Luft mittels Überleiten von Alkali-superoxyd (The Boessler & Haselacher chem. comp.) 1817*.
- Verhalten plastischer Dichtungsmittel zu Gummi (Klut) 1647. — Beleuchtungsmessungen bei diffusem Tageslicht (Monasch) 1930.
- Antandeminfektion (Xylander) 84; (Christian) 1647; (Ballner u. Reibmayr) 1647. — Verbreitung des Abdominaltyphus durch Trinkwasser (Korschun) 717. — Citronensäure u. Sonnenstrahlen als Desinfektionsmittel für Trinkwasser (Riegel) 717. — Desinfektionswert der drei isomeren Kresole (Rapp) 717. — Desinfizierender Wandanstrich; Vitralin (Huhs) 829. — Desinfektion mit Formalin (Doerr und Raubitschek) 829. — Hydrindensulfosaures Na als Lösungsmittel für Kresole (Kraus) 830. — Wrkg. einiger Desinfektionsmittel bei Frostwetter (Kraus) 830. — Desinfizierende Wrkg. von Saproleindölkresol u. Petroleumkresolpräparaten auf fl., infektiöses Material (Bickel u. Kraus) 831. — Desinfektionsvers. mit Festoform u. Formobor (Xylander) 832. — Antiseptica u. Desinfektionsmittel (Gardner) 1005. — Montanin (Schnegg) 1005. — Sulfonin. Kombinierte Desinfektionsmittel (v. Behring) 1184. — Paralyzol s. Desinfekt. (Nieter) 1647. — Desinfektion (Madsen u. Nyman) 1706. — Desinfizieren von Büchern (Scherl) 1817*. — Desinfektion mit einem Formaldehyd-Wasserdampf-Luftgemisch (Gasiorowski) 1817*.
- Lyzol- u. Kresolvergiftung (Wandel) 85; (Brial) 85. — Haragas (Bachem) 1185.
- Nahrungsmittelchemie (Rühle) 621. — Gleichgewicht v. säuren- u. basenbildenden Elementen in Nahrungsmitteln (Sherman u. Sinclair) 1437. — Konservierung von Nahrungs- u. Genußmitteln (Gruber u. Lehmann) 1542.
- Ammoniak in Milch u. seine B. während der Proteolyse unter dem Einfl. starker Antiseptica (Sherman etc.) 480. — Bedeutung der Reduktionsfähigkeit d. Milch (Brand) 85. — Verbesserung sterilisierter Milch (Emmerich) 114*. — Yoghurt (Fuhrmann) 171. — Milch (Richmond) 171; (Fynn) 262. — Ziegenmilch (Burr) 261; (Sprinkmeyer und Fürstenberg) 1543; (Ujhelyi) 1648. — Kondensierte u. konservierte Milch (Kotzin) 479. — Milch- u. Molkeerprodd. (Siegfeld) 718. — Milchchemie u. Molkeerwesen (Grimmer) 832. — Schleimbildung in Milch (Sato) 935. — Konservierung der Milch bis zum Abrahmen (Marcas u. Huyge) 935. — Emulgierbare Trockenmilch (Hatmaker) 1043*. — Hygienische Überwachung des Verkehrs mit Milch (Grosse-Bohle) 1095. — Gewinnung von Kuhmilch, die frei von Tuberkelbasillen etc. (de Waele etc.) 1186. — Kuhmilchkonservierung (v. Behring) 1488. — Casein u. Milchzucker aus Milch (Todtenhaupt) 1044*. — Säuern des Rahms bei niedr. Temp. (Rosengren) 1095. — Veränderungen d. Kuhmilch beim Erhitzen (Waentig) 1119. — Haltbarkeit u. Konservieren von Milch (de Graaf) 1258. — Milch u. Butterkontrolle (Behre) 1487. — Unbrauehbarkeit der Citronensäure zur Desinfektion der Milch (Luerssen) 1488. — Milch zur Ernährung (Marre) 1543; (Ten Siethoff) 1864. — Milch von Kühen mit Maul- u. Klauenseuche (Weijer) 1864. — Säuglingsmilch aus Kuhmilch (Timpe) 1878*.
- Margarine (Bernstein) 1044*. — Einfl. der Verfütterung von Rübenblättern und -köpfen auf die Zus. des Butterfettes (Siegfeld) 86. — Wassergehalt der Margarine (Buttenberg) 87. — Qualität der Margarine u. ihre Mikroorganismen (Zoffmann) 845. — Fettsäuren der Butter (Siegfeld) 621. — Beeinfl. der Butterqualität durch die Futtermittel (Burr) 718. — Zus. irischer Butter im Winter (Ball) 718. — Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren (Ludwig) 1259; (Sprinkmeyer und Fürstenberg) 1259; (Sudendorf) 1260. — Buttergeschmack u. -aroma (Kappeller) 1543. — Anormaler Wassergehalt in Butter (Trillat) 1544.
- Wassergehalt im Schweineschmalz (Polenske) 172. — Unters. von verfälschtem Schweineschmalz (Guillot) 172. — Jodzähl von Olivenölen (Marcille) 184. — Olivenöl (Droste) 719. — Tunesische u. algerische Olivenöle (Archbutt) 832. — Fischlebertranse (Henseval und Huwart) 833. — Gehalt von Rind- u. Hammeltalg an Tristearin (Bömer) 1096. — Chemie der Speisefette (Arnold) 1099. — Ranzigkeit der Fettkörper (Boulez) 1100. — Pferdefett u. Tieröl (Dunlop) 1260. — Tengkawangfett (Sache) 1930.
- Wrkg. der Milchfermente bei der Käsebereitung (Samarani) 262. — Samen

- von *Porkia africana*; Daa-Daa-Käse (Fincke) 1865.
- Eierkonservierung (Prall) 1758.
- Sakékrankheiten (Takahashi) 1648.
- Wermutweine (Lobeck) 347. — Sucrase in Apfelmosten u. -weinen (Warcollier) 88. — Natrongehalt der Traubenweine (Krug) 88. — SO_2 in norditalienischen Weinen (Mensio) 88. — Weinbereitung mit SO_2 (Mensio) 262. — Verhalten des SO_2 während des Weinbereitungsprozesses (Mensio) 262. — Bindungszustand von Mineralsäuren und organ. SS. im Wein (Quartaroli) 263. — Einw. von H_2SO_4 u. SO_2 auf Weinaschen u. deren Alkalinität (Mensio) 263. — B. u. Ausbau des Weines (Seifert) 846. — Veränderungen der Weine in Metallgefäßen (Trümmer) 846. — Einfl. des Gefrierens u. Wiederauftauens des Weines auf seine Zus. (Rousseaux) 480. — Französ. Weine in Deutschland (Mayer) 480. — Ursprung der farbigen Bestandteile von Rotwein (Trillat) 883; (Martinand) 1101. — Fermente der Weinkrankheiten *Coccus anomalus* (Mazé u. Pacottet) 884. — Beschaffenheit des Weinextraktes zur Beurteilung des Weines (Krug) 1100. — Dest. des Weines im Vakuum (Girard u. Truchon) 1006. 1186; (Girard) 1101. — *Coccus anomalus*. Blausucht der Weine der Champagne (Manoeau) 1006. — Äpfelsäure in Mosten und Weinen (Mestresat) 1101. — Moselweine (Ennenbach) 1544. — Moste u. Weine (Beneschovsky) 1648. — Dimethylketol in Wein (Salomone) 1649. — Weinstatistik (Günther) 1707. — Chem.-phys. Unters. von Wein (Quartaroli) 1805.
- Einw. von W. auf Absynthöle (Sanglé-Ferrière u. Cuniasse) 178. — Einw. von Al auf Rum u. Handelsalkohole (Kohn-Abrest) 558. — Analysen von Jamaikarum (Williams) 719. — Branntwein der Charente (Kayser u. Demolon) 834. — Best. der Giftigkeit von Essenzen enthaltenden Spirituosen nach der hämolytischen Methode (Vandevelde) 1186.
- Anforderungen an alkoholfreie Getränke (Beythien) 1102.
- Honigessig (Vinson) 558.
- Bindemittel bei der Wurstfabrikation (Behre) 88. — Wrkg. von Konservierungsmitteln auf Hackfleisch (Kickton) 89. — Konservieren von rohem Fleisch (Ahrens) 1043*. — Haltbarkeit, Konser-
- vieren von Fleisch (de Jong) 1260. — Spez. Gew. von Fleischsorten (Nawiasky) 1544. — Zusatz von Stärke u. W. zur Knackwurstmasse (Kickton) 1544. — Hydrolyse der Albumosen des Fleischextraktes (Micko) 1261.
- Ameisensäure als Konservierungsmittel (Croner u. Seligmann) 834; (Smith) 1436.
- Cu-haltige Gemüsekonserven; Best. des Cu (Brebeck) 90. — Giftige Gemüse (Kohn-Abrest) 480. — Indische Bohnen (Hartwich) 622. — Giftige Mondbohne (Busse) 623. — Analyse von *Lycopersicum esculentum* (Tomate) (Albahary) 1102. — Giftige Bohnen (Évesque etc.) 1931.
- Zwiebackstüßpräparate (Fischer und Gruenert) 847. — Nährwert verschiedener Brotsorten (Fauvel) 480. — Färbung des Schwarzbrottes (Bertrand u. Muttermilch) 985. — Maisbrot (Collin) 1708.
- Reincalorien als Wertmaße des Kakaoes (Tschaplowitz) 174. — Eiweißreiche Schokolade (Riquet & Co.) 1044*. — Cu-Gehalt der Kakaoaschen (Tizza) 1262. — Kakaoanalysen (Genin) 1708. — Zus. der Kakaorohfaser (Matthes u. Streitberger) 1806. — Eiweißreicher Kakao und Schokolade (Riquet & Co.) 1878*. — Teeverfälschung (Suyver) 1262.
- Zus. von gekochten vegetabil. Nahrungsmitteln (Williams) 348. — Bleichen von Mehl (Avery) 349. — Veränderung von Eierteigwaren durch Aufbewahren; Einfluß auf die Best. des Eigehaltes (Beythien und Atenstädt) 849. — Bananemehl (Schellmann) 623. — Backfähigkeit des Mehls (Thatcher) 885. — Mehl, Brot, Nudeln (Zoso) 1754.
- Beurteilung von Paprika (Kržizan) 90. — Capsaicinfreier Paprika (Nestler) 481. — Safranverfälschungen (Hockauf) 554. — Japanische Sojassauce (Suzuki etc.) 1649.
- Konservierung von Früchten mittels Formaldehyd (Salomone) 623. — Marmelade (Kühn) 1185*. — Unters. von gelagerten Himbeersäften (Kržizan) 350. — Apfelsaft (Gore) 1006. — Fruchtsäfte, besw. -extrakte (Volz) 1185*. — Gefährliches Färbemittel (Meindersma) 1262. — Fruchtsaftstatistik (Lührig etc.) 1755.
- Krabbenextrakt (Ackermann u. Kutscher) 263. 264.
- Fälschung von Düngern und Futterstoffen (Lenglen) 1545. — Mehl fälschung von Mehl mit Talk (Eury u. Cailloux) 1187.

VIII. Medizinische Chemie.

Campher in der Pharmazie u. Medizin (Coblentz) 850. — Einfl. v. Schwefelwasser bei d. Hg-Kur (Desmoulières u. Chatin) 350. — Herkunft d. Harnsäure im Blute bei Gicht (Blooh) 851. — Ehrliche Diasork., Bakteriämie u. Widal'sche Rk. bei Unterleibstypus (Genken) 351. — Radiooskopie u. Radiographie zur Besichtigung tuberkulösen Fleisches (Martel) 423. — Pankreasdiabetes (Pflüger) 423. 721. — Behandlung der Trypanosomiasen mittels Benzidinfarbstoffen (Nicolle) 423. — Verkalkung u. Entkalkung beim Menschen (Ferrier) 720. — Behandlung v. Chromgeschwüren (Riederer) 721. — Acidosekörperausscheidung beim Diabetes (Allard) 721. — Abbau v. Dipeptiden des Tyrosins und Phenylalanins bei Alkaptonurie (Abderhalden etc.) 721. — Löslichkeit von Luft in Fetten und Taucherkrankheit (Vernon) 1006. — Behandlung der Pellagra mit Atorxyl (Babès) 1007. — Einw. chem. Substanzen auf Zuckerausscheidung u. Acidose (Baer u. Blum) 1007. — Natriumnitrit gegen die bei Tabes auftretenden Schmerzen (Desesquelle) 1007. — Fl. Seife (Dreifus) 1007. — Beziehungen zwischen Glykogengehalt der Organe u. der Acidose beim Phlorisindiabetes (Marum) 1007. — Reinkulturverf. zur Behandlung der Enteritis (Matillon) 1808. — Leberdiastase bei

Pankreasdiabetes (Bang) 1849. — Zers. bei Atemnot (Fraenkel) 1349. — Cystinurie u. Diamine (Thiele) 1849. — Calciumoxalatkrystalle im Harn (Barillé) 1849. — Endogener u. exogener Harnsäure- u. Purinbasenwert bei Gicht (Brugsch u. Schittenhelm) 1546. — Pathogenese der Gicht (Brugsch u. Schittenhelm) 1546. — Abbau v. Glykokoll u. Alanin beim Menschen (Brugsch u. Schittenhelm) 1546. — Harnsäure in Organen (Brugsch u. Schittenhelm) 1546. — Gicht u. Schrumpfnieren. Ausscheidung v. Harnsäure u. Purinbasen bei Nierenstörungen (Tollens) 1547. — Arsenige S. vorbeugend gegen Trypanosomiasen (Laveran u. Thiroux) 1645. — Quecksilbervergiftung u. Ionentheorie (Raimondi) 1807. — Blutdruck u. Respiration bei CHCl_3 -Vergiftung (Polimanti) 1807. — Migräne (Franz) 1807. — Bilanz des Stoffwechsels bei Sclerodermie (Jastrowitz) 1807. — Glykogen in der menschlichen Placenta (Moscati) 1808. — Immunisierung bei Trypanosomenkrankheiten (Weber) 1808. — Kohlensäure für Bäder (Elb) 1816*. — Atorxyl bei Syphilis (Salmon) 1932. — Glucosurie u. die norm. Ausscheidung von Kohlehydraten (Fischer u. Moore) 1986. — Experimentelle Glucosurie (MacLeod) 1987. — Phlorrhizindiabetes (Glaessner u. Pick) 1987.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Pharmaz. Chemie (Scholtz) 722. 1439. — App. zur Füllung d. hypodermatischen Ampullen (Barillé) 722. — Altrömische Fettmischung (Visser) 1262. — Sumach (Collin) 1263. — Josticks (Decker u. Harrier) 1439. — Wrkg. emulgieren der Prodd. auf Ricinusöl (Bourdier) 1439. — Sterilisation der hypodermisch angewendeten Fl. ohne Autoklaven (Saporetti) 1439. — Krystallformen des S in Salben (Stich) 1708. — Opiumpräparate (Yvon) 1932. — Alkaloidchemie (Schmidt) 1981. — Wertbest. v. Sinapis alba (Mühlenfeld) 1932. — Alkoh. Extrakte (Williams) 2070. — Neue Arzneimittel und pharmaz. Spezialitäten

1931. — Wertbest. von Samen Strychni u. Präparaten daraus (Hafner) 722. — Terpin und Benzoesäure (Cesaris) 722. — Methylencitrylsalicylsäure (Farbenfabriken) 957*. — Hautpulver Polmo (Van den Driessen Mareeuw) 1008. — Methylencitronensäuredihalogenide (Farbenfabr.) 1030*. — Heilmittel, Geheimmittel, kosmetische Mittel (Juckenack u. Griebel) 1262. — Tonerdelagg. (Reiß) 1816*. — Phosphorhaltige Präparate (Dithmer) 1816*. — Bromural (Zernik) 2070. — Klarbleibende Mischungen von Lagg. von Quecksilberoxycyanid u. Acoïn (Hirsch) 111*. — Farbenreaktion der Tannoide

(Brassemoret) 352. 1709. — Campheröl (Chapman) 723; (Dyer) 723. — Campherliniment (Harrison) 723. — Verlust an Campher in Campheröl (Bevan) 723. — Liquor Aluminii acetici (Sartorius) 723. — Löslichkeit v. Acetanilid, Phenacetin, Kaffein u. Salol in einigen Fl. (Seidell) 1008. — Atoxyl (Fourneau) 1008. — Best. v. Acetanilid in Neuralgiemitteln (Seidell) 1009. — Haltbare Apomorphin-

lsgg. (Madsen) 1010. — Kirschchlorbeerwasser (Bridel) 1263. — Campher-spiritus (Gallois) 1263. — Fälschung v. Pilocarpinchlorhydrat (Langrand) 1263. — Samen strophanti (Meyer) 1439. — Strychninkakodylat (Baroni) 1709. — Haltharmachen v. Lecithin (Sicco, med. chem. Inst. Sauer) 1816*. — Quecksilbersalzlsgg. (Busch) 1817*. — Theobrominnatrium (Sztankay) 2071.

X. Agrikulturchemie.

Ruß- u. Rauchplage (Dennstedt u. Hassler) 174. — Agrikulturchemie (Stutzer) 424. — Bewegung des Ammoniak-N in der Natur (Ehrenberg) 723. — Best. v. As etc. im Schmelzhüttenrauch. Einfl. hoher Schornsteine u. großer Kondens.-Kammern (Harkins u. Swain) 936. — Schädigung durch Schmelzhüttenrauch (Haywood) 937; (Ebaugh) 936. — Giftstoffe zur Bekämpfung schädlicher Organismen (Quanjer) 1263. — Chlorschwefel gegen Ungeriefer u. schädliche Nager (Vosseler) 1264. — Kampf gegen schädliche Industriegase (Ost) 1440. — Rauch u. sein Schaden für Pflanzen (Abbado) 1808.

Rk. zwischen NH_4 -Salzen u. Bodenbestandteilen (Hall u. Gimmingham) 174. — Chem. Veränderungen u. Abnahme der Fruchtbarkeit von Torfboden durch Anwendung von Hilfsdüngstoffen (Sjollema) 424. — Salpeterbildung im Boden (Murmman) 624. — Phys.-chem. Vorgänge bei der Entstehung der Ackererde (Rohland) 724. — Schwedische Ackerböden (Weibull) 724. — Bezieh. zwischen den Eigenschaften des Bodens u. der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen (Koenig etc.) 725. — Wesen der Brache (Krüger u. Heinze) 726. — Acidität des Bodens u. Mangel an Phosphaten (Whitson u. Stoddart) 726. — Verteilung v. Nährstoffen in den verschiedenen feinen Bestandteilen des Bodens (Puchner) 726. — Nitrifikation und Nitraterzeuger (Müntz u. Lainé) 937. — Löslichkeit gewisser Salze in alkal. Böden (Cameron etc.) 1010. — Analysen der Nilerden u. -schlämme (Pellet u. Roche) 1650. — Nitrifikation im Boden Ägyptens (Roche) 1650. — Einw. von Flugstaub auf Boden und Pflanzen (Haselhoff) 1755. — NH_3 -Verluste auf Nähr-

salzlsgg. (Lipmann und Brown) 1809. — Einfluß von Salzlsgg. auf die Durchlässigkeit des Bodens (Hissink) 2071. — Kupfer in dem mit Weinstöcken bebauten Boden (Prandi) 2072. — Humussäuren (Van Schermbeck) 624. — Humusbildung (Suzuki) 1650.

Mn-Verbb. als Düngemittel (Van Dam) 624. — Kalkstickstoff zur Düngung d. Kulturpflanzen (Wagner etc.) 726. — Morpholog. Einfl. d. Düngung auf die Kartoffel (Vageler) 727. — Calciumcyanamid als N-Dünger (Müntz u. Nottin) 935. — Sabak (Roche) 937. — Ausnutzung der Bophosphate bei der Gründüngung (Sante de Grazia) 1011. — Einfl. d. Mineräldüngung auf die N-Bindung durch niedere Organismen (Wilfarth u. Wimmer) 1264. — Einfl. des Düngers auf die Zus. des Maisamens (Soave u. Miliardi) 1264. — NaNO_3 auf Wiesen (Svoboda) 1264. — Kalkstickstoff zu Hafer, Futterrüben u. Kartoffeln (Svoboda) 1651. — Anwend. v. Calciumcyanamid in der Zuckerrübenkultur (Aulard) 1651. — Düngung der Cocospalme (Lommel) 1651. — Nährstoffverbrauch der Samenrüben, Mutterrüben u. Stecklinge (Andrlik etc.) 1865. — Demonstrationsdüngungsvers. (Devarda) 1865. — Dünger aus atmosphär. N (Pollacci, E. u. G.) 2072.

Tabakkultur in Sala Consilina (Bini) 175. — Beurteilung der Rübenpflanze und Düngedürftigkeit des Bodens (Roemer u. Wimmer) 424. — Wachstum der Zuckerrübe (Golding u. Hutchinson) 727. — Nährstoffaufnahme d. Paprikapflanze (Windisch) 728. — Vers. mit Sommerweisen (v. Seelhorst u. Bünger) 728. — Einfl. v. Wärme u. Sonnenschein auf die Entw. des Hafers bei verschiedener Bodenfruchtbarkeit (v. Seelhorst u. Bün-

ger) 728. — Feld- u. Fütterungsverss. (Schneidewind) 1011. — Abblatten der Rübenpflanze (Andrlik u. Urban) 1264. — Gründungsversuche mit Leguminosen (Zimmermann) 1440. — Landwirtschaftl. Verss. mit Vesuviasche (Bernardini) 1756. — Lupine u. Kalk im Boden (Sante de Grazia) 1756. — Rübensamensorten: Fechsung und Nährstoffverbrauch (Andrlik etc.) 1866.

Rückstände der Fabrikation v. äth. Ölen (Honcamp u. Katayama) 1265. — Einfl. d. Temp. auf die Verdaulichkeit der N-haltigen Substanzen in Futtermitteln (Montanari) 1265.

Fütterung u. Zus. des Butterfettes (Amberger) 624. — Ausrottung d. Viehzecke (Klein) 728. — Einfl. der Fütterung mit Cocoskuchen etc. auf Menge, Zus. der Milch u. die Zus. des Butterfettes (v. Knieriem u. Buschmann) 835. 836. — Einw. v. Nahrungsfett als Emulsion u. als Substanz auf die Milchproduktion (Beger) 1265. — Beeinflußbarkeit des Milchfettes durch die Nahrung (Engel) 1440. — Fütterung von Ferkeln mit durch Diastasolin versuckerter Stärke (Klein) 1851. — Einfl. von Reizstoffen auf die Milchsekretion (Fingerling) 1756. — Fütterung mit Kartoffeln u. Zuckerschnitteln (Rosenfeld) 1809.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Härtebest. für Mineralien (Kip) 1108.

Krystallographie. Metamorphismus (Van Hise) 175. — Lineare Kraft wachsender Krystalle (Becker u. Day) 175. — Polymorphe Umwandlungen isomorpher Gemische von 8 Körpern (Wallerant) 625. — Opt. Eigenschaften isomorpher Mischungen (Wyroubow) 625. — Tschermaks Zwillingstheorie u. Gesetz der Glimmerzwillinge (Johnsen) 625. — Anwendung fremder Stoffe, die Krystallformen ändern. Erkennung der Symmetrie (Gaubert) 1187. — Magneto-optische Erscheinungen in Krystallen (Becquerel) 1652.

Mineralien. Wolfram aus Häbnerit (Nicolardot) 91. — V. von Wolframmineralien (Lovisato) 176. — Albit (Viola) 176. — Natürliche Eisensulfate (Scharizer) 176. — Amphibol (Penfield u. Stanley) 177. — Wechselwirkung zwischen Mineralien u. wss. Lsgg. (Sullivan) 553. — Hämatit (Millosevich) 482. — Verwitterungserscheinungen des basalt. Olivins u. Verwachsungen von rhomb. u. monoklinem Augit (Wiegel) 554. — Ggw. von V in Gesteinen u. Mineralien (Mingaye) 626. — Gaylussit u. ein zweites Doppelsalz von Ca. u. Na-Carbonat (Bütschli) 626. — Topische Zahl (Heuner) 626. — Brechungsindex einiger Mineralien (Gaubert) 627. — Enstatitaugit (Wahl) 627. — Krokydolith (Tschirwinaki) 628. — Radioaktivität als Ursache der pleochroitischen Höfe

des Cordierits (Mügge) 628. — Mangan-spinelle in der Hochofenschlacke (Krenner) 729. — Mineralog. Mitteilungen (Hobbs) 729; (Schaller) 729. 1938; (Cesáro) 938; (Palache) 1850. — Molybdänocker (Schaller) 729; (Guild) 1104. — Californit (Clarke u. Steiger) 730. — Einw. von Silber- u. Thalliumnitrat auf natürliche Silicate (Steiger) 730. — Zus. des Lengenbachits (Hutchinson) 730. — Jánosit (Toborffy) 730. — Cr-haltiger Omphacit u. Eisenpyralolith (Roccatti) 731. — Edenit (Roccatti) 731. — Bariumaluminiumsilicat (Taccioni) 731. — Krystallin. Verwitterungsprod. des Augits (Smirnow) 732. — Apophyllit (Colomba) 836. — Zwölfsseitige Prismen am Calcit (Cesáro) 938. — Tschermigit (Cornu) 938. — Stolpenit (Fersmann) 938. — Pleochroismus an thermalem Baryt (Cornu) 938. — Yttria-Niob-Mineral (Hauser) 939. — Vanadiumsulfid-Patronit (Hillebrand) 1012. — Best. der Elastizitätskonstanten von Aragonit (Voigt) 1103. — Künstl. Diamanten (Burton) 1103. — Irvingit (Weidman) 1104. — Vesuvmineral (Johnston-Lairs) 1104. — Geikielit u. Magnesiumeisen titanate (Crook u. Jones) 1104. — Thalenit (Sjögren) 1105. — Albit im Nummulitenkalk (Aloisi) 1105. — Identität des Amiants mit Chrysotil (Evans) 1105. — Pisolithischer Baryt (Wuestner) 1106. — Barysit (Sjögren) 1106. — Kontaktmineralien (Rosiwal) 1106. — Mineralogie von Toscana (Manasse) 1106. — Skleroklas (Trechmann) 1107. — Epidot

(Toborffy) 1107. — Pseudogaylussit (Macnair) 1108. — Aragoit (Hanks) 1108. — Eisenspat (Henglein) 1108. — Analyse eines in der Hochofenschlacke von Menyháza gebildeten Manganspinells (Loczka) 1108. — Zus. kanadischer Mineralien (Harrington) 1108. — Tephroit u. Pyromorphit (Mingaye etc.) 1109. — Mineralogia Groenlandica (Böggild) 1109. — Y-haltiger Mn-Granat (Benedicks) 1109. — Melaphyr (Gerhart) 1110. — Umwandlung des Feldspats in Sericit (Benedicks) 1110. — Kalkkieselreihe der Minerale (Day etc.) 1110. — Tetradymit (Wernardaki) 1188. — Kryst. Phosphate von Kertsch (Popow) 1188. — Pyrrargyrit (Kasperowitsch) 1188. — Bromargyrit (Gaubert) 1188. — Anatas (Prinz) 1188. — Hussakit (Hussak) 1189. — B. des Thorianits u. Uraninit (Szilárd) 1189. — Formen der Arkansas-Diamanten (Kunz und Washington) 1850. — Hg-Mineralien (Hillebrand u. Schaller) 1850. 1933. — Cölestin von Mokattam (Cuyat) 1851. — Kontakterscheinungen des Trachyt-phonoliths (Lacroix) 1441. — Spektralphotographie in verschied. Teilen des Spektrums (de Gramont) 1441. — Künstl. Korund (Hönigschmid) 1987.

Geologische Chemie.

Ätzkali zum Präparieren v. Versteinerungen (Böse u. v. Vigier) 177. Borocalcit u. künstl. Darst. von Ascharit (Van't Hoff) 887. — Goldführender Sand (Cornu) 939. — Magmatische Ausscheid. v. sulfidischen Erzen (Colemann) 1110. — Geologie v. New-Hampshire (Pirason u. Washington) 1110. — Genesis des sächs. Granulitgebirges (Credner) 1189. Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. Goldvorkommen im Siebenbürgenschen Erzgebirge (v. Pálffy) 265. — Mineralien, Eisenerze u. Kontaktgebilde auf dem Schalteinsage Sternberg-Bennisch (Kretschmer) 353. — Anorgan. Graphitvorkommen in Lapp-land (Stutzer) 628. — Stammbaum der Erzlagerstätten (Stutzer) 628. — V. von Monazit (Mingaye) 628. — V. v. Tschermig; opt. Verhältnisse d. Alaune (Sachs) 939. — J in Kaliumsalzlager (Frank) 1013. — Diamantführ. Trichter u. Spalten v. Südafrika (Harger) 1111. — Pseudomorphose Glendonit (David) 1111. — Nutzbare Mineralien Spaniens u. Portugals (Ahlburg) 1111. — Ni- u. Cu-Erz-lagerstätten von Sudbury (Barlow) 1111. — Amblygonit (Mallet) 1111. — Phos-

phatlagerstätten von Algier und Tunis (Tietze) 1851. — Arsenerzlagerstätten (Wienecke) 1938.

Gesteine. Vulkan. Felsen (Millosewicz) 91. — Einteil. der Erze (Krusch) 264. — Alkalimikrogranit aus Grahamland (Gourdon) 354. — Petrograph. Zus. des Vesuv-Sommamassivs (Lacroix) 554. — Infusorienerde (Edwards) 554. — Basische Gesteine der Tschissapakette (Duparc u. Pearce) 555. — Sedigenet. u. igneogenet. Erze (Bain) 629. — Paläozoische nicht granitische Steine (de Romeu) 629. — Einschlüsse v. Quarzkrystallen, Rutil u. Eisenspat in einem Quarz (Bardet) 629. — Amphiboldiabas (Viola) 732. — Plumasit, ein Oligoklaskorundgestein (Lawson) 1112. — Fossilfreie Tannus-gesteine (Henrich) 1851. — Gehalt an Ra in Gesteinen bei Montreal (Eve u. Mac Intosh) 1851. — Gesteine d. Felsens v. Coloru (Serra) 1852. — Verwitterung des Natroliths in Phonolithen (Cornu u. Schuster) 1938. — Unterscheid. zwisch. Granit u. Gneis (Dalmer) 1938. — Ein-lagerungen im kristallinen Gebirge der Kykladen (Ktenas) 1938.

Organogene. Opt. Aktivität von Erdöl (Marcusson) 92. 1112. — Ursprung des Petroleums u. seiner Derivv. (de Wilde) 177. 482. — Entstehung des Erdöls; künstl. Darst. von opt.-akt. Petroleum (Neuberg) 265. — Torfwachs (Zaloziecki u. Hausmann) 482. — Entstehung der Steinkohle u. verwandter Bildungen einschl. des Petroleums (Potonié) 555. — Zus. v. rumän. Erdölen (Poni) 556. — Einfl. der Pflanzenkonstituenten auf die physik. u. chem. Eigenschaften des Torfes (Zailer u. Wilk) 732. — Erdöl-bildung (Kraemer) 734. — Opt. Unters. von Naphtha (Rakusin) 1852. — Han-noversches Erdöl (Ahrens u. Riemer) 1652. — Erdöl-vorkommen (Thiess) 1934. — Galizische Erdöle (Zaloziecki u. Haus-mann) 1939. — Verwitterung d. Kaustobioliths (Stremme u. Späte) 1939.

Wasser, Quellen. Selbstreinigung von Flußwasser (Vandevelde u. Laperre) 104. — Radioakt. der borsäurehalt. Dampf-quellen in Toscana u. Menge deren Emanation (Nasini etc.) 482. — Radioakt. d. Maxquelle in Bad Dürkheim (Ebler) 629. — Quellen im Bergwerk (Pleyer und Wagner) 939. — Ursprung der Gase in Mineralwässern (Strutt) 940. — Analyse des W. aus dem Toten Meer (Stutzer u. Reich) 1013. — Radioakt. v. Kalksalz (Wade) 1190. — Radioakt. der Mineral-quellen (Engler u. Sieveking) 1853. — Thermalwasser Greco (Piutti u. Coman-

ducci) 1442. — Atmender Brunnen (Brunhes u. David) 1852. — Radioakt. von Heilquellen u. Mineralbrunnen (Ehrenfeld) 1757. — Ursprung der roten Okererden im Thermalwasser (Magri) 1984. — Rotes Seewasser (Coppock) 1989. Luft u. Gase. Ionisation d. Atmosphäre über dem Ozean (Eve) 98. — Aktivität der Luft u. der Quellgase (Henrich) 735. — Abhängigkeit der Radioakt. der Bodenluft von geolog. Faktoren (von dem Borne) 1112. — Radioakt. d. Luft auf dem offenen Meer (Runge) 1858. — Radioakt. Materie in der Atmosphäre (Goekel) 1757. Meteorite. Elmcreek-Aerolith (Howard) 354. — Japan. Meteoriten (Jimbo) 680.

— Rodeometeorit (Farrington) 680. — Meteorstein (Cohen) 681. — Shelburne u. South Bend-Meteorit (Farrington) 681. — Spektrum d. Kometen Daniel 1907 d (Boaler) 1758. Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Radioakt. v. vulkan. Prodd. des letzten Vesuvausbruchs u. älteren Materials (Nasini u. Levi) 482. — Mineral aus d. Fumarolen des Vesuv (Lacroix) 627. 1190. — Radioakt. des Cotumnits (Zambonini) 680. — Zns. der Aschen u. Steinehen d. Vesuvausbruchs (Passerini) 1018. — Catalonische Vulkane u. ihre Gesteine (Washington) 1853. — Se auf Vesuvlava (Bellini) 1969. — Kraterseen (Bacon) 1190.

XII. Analytische Chemie.

Fehlerquelle beim Gebrauch von Petroläther als Extraktionsmittel (Marshall) 838. — Vereinheitlichung der Ausdrücke in Analysenberichten (Hopkins) 1810. Verteilung feiner Pulver durch Luft (Cushman u. Hubbard) 354. — Nachw. von Feuchtigkeitspuren (Bilts) 855. — Härteunters. (Kürth) 631. — Fehler durch den Gebrauch von Korkstopfen bei der Extraktion mit Aceton (Barrier) 1442. — Festhalten von chem. Substanzen durch Papierfilter (Mansier) 1867.

Apparate.

Kaliapp. (Dettloff) 98. — Trockenapp. für die Elementaranalyse (Mittelbach) 177. — Prüfung gasanalyt. Geräte (Schloesser u. Grimm) 266. — Maischapp. (Osterried) 266. — App. f. elektrol. Schnellmethoden (Frary) 425. 1990. — Heizeffektmesser (Steinbock) 482. — Prüfung von maßanalytischen Meßgeräten (Schloesser) 557. — Schwefelbestimmungsgapp. (Becker) 557. — App. zur Best. der CO₂ in Carbonaten (Malherbe) 631. — Präzisions-Plan-Butyrometer (Wendler) 632. — Abänderung d. Ureometers von Regnard (Pozzi-Escot) 632. — Automatisches Calorimeter (Junkers) 735. — Gerstenbonitier (Eckhardt) 735. — App. zum Polieren von Metallteilen (Zimmerschied) 838. — Colorimeter (Ives) 838. — Flachbutyrometer (Funke) 838. — Milcheolorimeter (Bernstein) 940. — Tragbares Photometer (Evans) 940. —

App. zur Best. von Diastase unter sterilen Bedingungen (Brown) 940. — App. zur Sulfidschwefelbest. (Kühnlenz) 1013. — App. zum Nachw. des Zuckers in Abwässern (Carrasco) 1014. — Hempelscher App. für Gasanalyse (De Voldere) 1118. — Ölprüfvorrichtg. (Schmalts) 1184*. — Titrierapp. (Goldschmidt) 1265. — Gasrefraktometer (Haber) 1266. — App. zur schnellen Best. von Sulfaten und Ba-Salzen; Best. von Zucker mit Fehlingscher Leg. (Lang u. Allen) 1266. — Carbidbestimmungsgapp. für Stahl u. Eisen (Mars) 1354. — Elektrol. Rührapp. (Berju) 1442. — Destillierapp. für N-Best. (Schmidt) 1547. — Kaliapp. nach Maquenne (Malherbe) 1658. — App. zur Entnahme von Wasserproben (Behre u. Thimme) 1656. — Ureometer (Garcia) 1867. — Heizwertbest. ständig strömender Wärmegase (Junkers) 1876*. — Destillationsvorlage (Bärenfänger) 2073. — App. zur schnellen Best. der Trockensubstanz im Weizenkleber (Bremer) 2073.

Optische Analyse.

Best. des Brechungsindex verschiedener Fl. (v. Kazay) 785. — Nachw. v. ultraviolett Strahlen (Schall) 1442. — Deformationen von Glühkörpern (Bärenfänger) 2073.

Elementaranalyse.

Hg-Verschluß statt Kork oder Kautschuk bei der organ. Analyse (Marek) 1266.

— Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher (Lenz) 1547. — Rasche Best. von C u. H in organ. Verb. (Breteau u. Leroux) 1658. 2074. — Verbrennung nach Dennstedt (Baumert) 1654; (Dennstedt) 1655. 2073. — Pd als Kontaktsubstanz in der Elementaranalyse (Jacobsen u. Landesens) 839.

Heizwertbestimmungen.

Verbrennungsgeschwindigkeit und Druck in einer calorimetr. Bombe (Benedict und Fletcher) 632. — Calorimeter für flüchtige, fl. Heizstoffe, speziell für Petroleum (Rawles) 839.

Gasanalyse.

Analyse verbrennbarer Gase (de Voldere u. De Smet) 839. — Best. von CO_2 in Gasgemischen (Ströbling & Co.) 1041*. — Best. einer Gasart in einem Gasgemisch (Arndt) 1042*. — Analyse von Generatorgas (Smith) 1854. — Druckunterschiede von in Leitungen eingeschlossenen Gasen (Chem. Lab. für Tonindustrie, Seger & Cramer) 1876*. — Analyse der Gemische von Luft u. flüchtigen Gasen oder Dämpfen (Meunier) 1935. — Rasche Best. von Grubengas oder Methan (Gréhan) 1935. — Gasanalysen (Samter) 2074.

Bodenanalyse.

Best. von Humussäuren im Boden (Coops) 93. — Chem. Bodenanalyse (de 'Sigmond) 688; (Mitscherlich) 841. — Best. der wirksamen Phosphorsäure in Böden (de 'Sigmond) 841. — Bodenanalyse als Löslichkeitsbest. und Verwendung zur Beurteilung des Ackerbodens (Rindell) 1443.

Wasseranalyse.

Colorimetr. Best. des Bleies im Trinkwasser (Moffatt u. Spiro) 488. — Volumetr. Best. von Kalk und Magnesia in W. (Burgess) 557. — Härtebest. des W. (Nawiasky u. Korschun) 736. — Best. von O im W. Sauerstoffzehrung (Korschun) 737. — Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit (Korn und Kammann) 737. — Prüfung gereinigter Abwässer auf Zersetzungsfähigkeit (Seligmann) 842. — Best. organ. Stoffe im Meerwasser u. in viel Chloride enthaltenden Wassern; Kubel-Tiemannsche Methode (Di Donna) 1354. — Entnahme u. Beobachtungsinstrumente für biolog. Wasserunters.

(Kolkwitz) 1655. — Best. von O im W. (Cronheim) 2074.

Elektroanalyse.

Elektrolyt. Best. von Anionen (Hildebrand) 8. — Elektrolyt. Best. u. Trennung mit rotierender Anode (Langness) 93. — Oxydationen bei quantitativen Analysen mittels Elektrolyse (Gasparini) 488. — Einfluß der Schwefelsäure auf die Abscheidung von Metallen bei Anwendung einer Hg-Kathode u. einer rotierenden Anode (Kollock u. Smith) 743. — Elektroanalyt. Schnellbest. unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale (Fischer) 843. — Zus. der Bäder für Elektroanalysen (Thiel u. Windelschmidt) 1114. — Elektroanalyse (Mc Cutcheon) 2074.

Maßanalyse.

Volumetr. Best. von freier S. bei Ggw. von Cu-Salzen etc. (Sims) 855. — Herst. von acidimetr. Urmaßen im Unterricht (Müller) 558. — Quantitative Vers. mit H (Rebenstorff) 1657. — Titantrichlorid in der volumetr. Analyse (Knecht und Hibbert) 1709. Indicatoren. Indicator zur Best. der freien Säure in Zinkchloridlsg. etc. (Kirschnick) 1548.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochem. Analyse (Schoorl) 1267. 1867. — Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwach gefärbten Fl.; Anwendung in der mikrochem. Analyse (Emich u. Donau) 1443. — Pikrinsäurecarmin (Thoma) 1444. — Färben mikroskop. Präparate (Stille) 1876*.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Metalloide.

Sauerstoff. Entw. von O zu Desinfektions-, Bleich- u. Heilzwecken (Sarason) 1086*. — Gasometrische Methode zur H_2O_2 -Best. (Dehn) 1810. Schwefel. Titerstellung d. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Unters. von Schwefelnatrium (Besson) 177. — Nachw. von H_2SO_4 neben Flußsäure (Deussen) 178. — Volumetr. Best. von H_2SO_4 in natürl. Wässern (Komarowsky) 179. — Prüfung von Kontaktschwefelsäure (Hoel) 788. — Best. von schwefl. S. in Gelatine (Alexander) 788. — Nachweis von Pentathionsäure in wss. Lsg. (Valeton) 1114. — Titrimetr. Best.

von Thiosulfat, auch bei Ggw. von Sulfid (Gutmann) 1267. — Best. von S in Schmelzen, im Fe u. Stahl (Jaboulay) 1444. — Calciumnitrat bei Oxydations-schmelzen (Stutzer) 1811. — Nachweis von SO_2 in Leinölsamenöl (Frey) 1811. — Natriumthiosulfat (Levi) 1990.

Tellur. Trennung des Te von den Schwermetallen. B. der Cu-Säure (Brauner u. Kuzma) 941.

Chlor. Jodometr. Best. von Chloraten (Luther u. Rutter) 1855. — Best. von Chloriden oder Bromiden in Ggw. von Sulfocyanaten (Rosanoff u. Hill) 2076.

Brom. Mikrochem. Nachweis kleiner Br-Mengen (Pozzi-Escot) 1855.

Jod. Best. von Jodiden in Ggw. von Bromiden u. Chloriden (Riegler) 179. — Jod u. Nachweis desselben in Laminaria (Tunmann) 633. — Best. von J in Rohjod etc. (Cormimbouf) 1855. — Colorimetrische Best. des Jods (Seidell) 2076.

Fluor. Best. von Fluor (Koch) 1014.

Stickstoff. Best. kleiner Mengen NO_2 (Robertson u. Napper) 94. — Nachweis u. Best. von NH_3 in Methylamin (François) 94. — Maßanalyt. Best. des N in Nitraten (Vriens) 558. — Best. der Nitrate (Adam) 789. — Best. der salpetrigen S. und Trennung von HNO_2 (Maderna u. Coffetti) 844. — Best. des NH_3 im Monomethylamin u. den sehr flüchtigen aliph. Aminen (François) 844. — Trennung von NH_3 und Monomethylamin (François) 844. — Best. des Albuminoid-N in mit Permanganat verunreinigten Destillaten (Hale) 1014. — Best. des NH_3 (Ronchese) 1115. 1710. — Best. von N im W. (Rubner) 1548. — Best. von N; Verunreinigung des W. durch organ. Substanzen (Korschun) 1548. — Nitronmethode zur Best. von HNO_2 (Collins) 1710. — Best. von HNO_2 im W. u. Abwasser (Klut) 1758.

Phosphor. Best. der H_3PO_4 als Phosphormolybdänsäure (Jørgensen) 559. — Best. der citronensäurelöslichen H_3PO_4 in Thomasmehl (Wagner etc.) 739. — Best. der phosphorigen Säure (Marie u. Lucas) 941. — Mikrochem. Nachweis v. P in Geweben (Areangeli) 1268. — P-Best. in Calciumcarbid (Hinrichsen) 1856. — Phosphorsäurebest. nach Pemberton (Lagers) 1549. — Best. der freien Phosphorsäure in Superphosphaten (Möller) 1657. — Verflüchtigung der Phosphorsäure (Jannasch u. Jilke) 1657. — Volumetr. Phosphorsäurebest. (Richardson) 1811. — Fehlerquellen bei der Best. von P in Eisen etc. (Cheasneau) 2077. — Ti-

trimetr. Best. von Phosphorsäureanhydrid mit Uran (Repiton) 2078.

Arsen. Nachw. von As in Bi-Präparaten (Caldwell) 180. — Nachw. des As, Cu, Pb, Zn im Wein (Hubert u. Alba) 483. — Prakt. Best. von Spuren von AsH_3 in der Luft (Hébert u. Heim) 619. — Nachweis von As in Glycerin (Goldschmidt) 739. — Best. geringer Spuren von As. Insensitives Zn (Chapman) 740. — Quantitat. Best. von kleinen Arsenmengen (Sjollem u. Van't Krays) 1115. — As-Gehalt der Frankfurter Friedhofserde (Popp) 1115. — Abscheidung der SS. des As vom Urin nach Filippi (Tonegutti) 1658. — Arsenigsaures u. arsen-saures Barium (Rosenthaler) 2078.

Antimon. Elektrolyt. Best. von Sb (Dor-maar) 95. — Best. von Sb durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlagg. (Foerster u. Wolf) 180. — Antimonbest. in Hartblei (Beckmann) 356. — Best. von Sb durch Elektroanalyse seiner Sulfosalzlagg. (Sand) 425. — Best. kleiner Mengen Sb nach Berzelius-Marsh (Sanger und Gibson) 1014.

Kohlenstoff. Chemie der Steinkohlen (Hart) 484. — Analyse von Kohlen (Cox) 740. — Best. der Asche in Graphit (Sadtler) 1445. — Best. von CO_2 im Elektrolytchlor, Chlorkalk u. Bleichflüssigkeiten (Philosophoff) 1549.

Bor. Nachw. von Borsäure in Nahrungsmitteln (Manning u. Lang) 1190.

Silicium. Qual. Nachw. kolloid. Kieselsäure (Hermann) 180. — Analyse des Kieselfluornatriums (Kohn) 942. — Best. von SiO_2 u. Al in Fe-Erzen (Dean) 1445. — Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Si, Al, Fe (Rohland) 2078.

Wasserstoff. Volumetr. Best. des H (Lidow) 181. 559.

Metalle.

Metallanalyse (Brunck) 633. — Einfl. der Temperatur auf die elektrolyt. Metallabscheidung (Foerster) 1191. — Quant. Unters. organ. Stoffe auf Metalle (Rothe) 1863. — Legierungen (Guillet) 1486. — Analyse von Legierungen u. Schlacken (Namias) 2079.

Kalium. Best. des Kalis in Kaliumsalzen und Mischdüngern (Neubauer) 182. — Best. von Kalium (Tarugi) 559; (Pajetta) 1015. — Best. des säurelöslichen Kaliums im Staßfurter Salz etc. (Sjollem u. Van't Krays) 1711. — Best. des Kaliums in Düngemitteln etc. (Schenke u. Krüger) 1759.

- Natrium.** Titrimetrische Best. von verd. carbonathalt. Alkalilaugen (Le Blanc) 95.
- Thallium.** Nachw. von Thallisalzen bei Ggw. von Thallosalzen (Marino) 425. — Best. des Thalliums (Hawley) 942.
- Calcium.** Best. des Ca in organ. Substanzen (Aron) 856. — Nachweis von Calcium (Baubigny) 638. — Best. von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd u. Phosphorsäure mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer (Wagner u. Schultze) 844. — Best. von Ca u. Mg in Trinkwasser. Vorbereitung von W. zu gewerblichen Zwecken (Pr.) 1016. — Best. von Ca in W. (Hale) 1016. — Best. von CaO mit einer Zuckerlag. (Hendrick) 1269. — Elektrolyse der Halogenverbb der alkal. Erdmetalle (Lukens u. Smith) 2075.
- Barium.** Calciniertung von BaSO_4 -Ndd. (Pellet) 188. 1855. — Calcination des BaSO_4 (Truchot) 684. — Anodische Störungen bei der Schmelzflußanalyse (Arndt u. Willner) 944.
- Magnesium.** Arsenatverf. zur Trennung des Mg von den Alkalien (Browning u. Drushel) 741. — Volumetr. Best. von Mg im W. (Frankforter u. Cohen) 2080.
- Aluminium.** Best. von Al in Mineralien (Hinrichsen) 1857. — Analysen der Aschen. Best. von Al, Fe u. Mn (Fribourg) 1885.
- Beryllium.** — Trenn. u. Best. von Beryllium (Parsons u. Barnes) 96.
- Seltene Erden.** Trennung der Yttererden (James) 267. — Titrimetr. Best. u. Abscheid. d. Cers mit KMnO_4 (Meyer u. Schweitzer) 741. — Volumetr. Best. von La als Oxalat (Drushel) 1446. — Elektrolyse von Metallchloridslgg. mit rotierender Ag-Anode u. Hg-Kathode (Mc Cutcheon u. Smith) 2076.
- Chrom.** Best. der Basizität von Chrombrühen und -extrakten (Kopecky) 96; (Appellius u. Schall) 944. — Jodometr. Best. v. Chromsäure, Chlorsäure, Mangan-superoxyd u. Bleisuperoxyd (Farsøe) 742. — Best. von Cr in Legierungen (Allison) 845. — Best. v. Cr mit KMnO_4 (Bollenbach) 845. — Probe auf Cr-Salze (Alcock) 845. — Best. von Cr im Stahl (Philips) 945; (v. Knorre) 1191.
- Eisen.** Trennung des Fe von anderen Metallen der Fe-Gruppe (Stören) 183. — Best. v. Fe bei Ggw. v. Ti (Gooch u. Newton) 96. 560. — Colorimetr. Fe-Best. (Stokes u. Cain) 267. — Neue Eisenrk. (Lutz) 857. — Analyse von Eisenprodd. mit hoh. Cr-Gehalt (Gallo) 684. — Rk. zwischen FeCl_3 u. KCNS (Bongiovanni) 684. — Best. von metall. Fe in Ggw. seiner Oxyde (Martin) 1446.
- Quant. Trennung des Fe von Ti u. Al; Anwend. einer Membran bei der quant. Elektrolyse (Magri u. Ercolini) 1658.
- Zink.** Titrimetr. Zinkbest. (Repiton) 183. — Rkk. alkal. Erden mit Schwermetallen in d. mikrochem. Analyse (Pozzi-Escot) 484. — Elektrolyt. Fällung v. Zn (Snowdon) 945. — Best. v. Zn (Thornewell) 1269. — Best. von ZnO in Zinkweiß, Lithopone etc. (Tambon) 1269. — Theorie der H_2S -Fällung der Metalle; Einw. v. H_2S auf Zn-Salze (Glixelli) 1446.
- Mangan.** Best. des Mn im Wein (Hubert) 684. — Best. kleiner Mengen Mn in natürl. Silicaten (Holland) 846. — Best. von Mn in W. (Weston) 1017. — Vol. Best. v. Mn im Stahl (Sacerdoti) 1448.
- Kobalt u. Nickel.** Best. v. Ni u. Trenn. des Ni v. Co u. Zn (Grossmann u. Schück) 183. 742. 1935. — Rasche Best. v. Ni in Stahl (Dougherty) 857. — Elektrolyt. Ni-Fällung aus Ammoniumoxalatlag. (Fischer) 560. — Best. von Ni (Brunck) 685. 2080. — Best. v. Co u. Ni (Korte) 742. — Trennung von Ni und Co mit Nitroso- β -naphthol (Chapin) 1017. — Nachweis von Ni (Pozzi-Escot) 1856. — Best. des Ni als Nickeldicyandiamidin u. Trennung v. Fe u. Al (Grossmann u. Schück) 1856. — Schnelle Best. von Ni in Ggw. von Cr, Fe u. Mn (Johnson) 1448. — Nachw. von Ni in Ggw. von Co (Tschugajew) 2080. — Dimethylglyoxim zur Best. von Ni u. zur Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe (Grossmann u. Schück) 2081.
- Uran.** Quant. Fällung von Uranperoxyd (Mazzucchelli) 425. — Rotierende Anode bei d. elektrolyt. Fällung von Mo u. U (Wherry u. Smith) 743.
- Blei.** Titration d. Bleis ohne Indicatoren (Bianchi) 425. — Analyse von Bleiweiß (Davis u. Klein) 1271. — Mennige, Bleiweiß aus Mastix Serbat (Fribourg) 1551. — Maßanalyt. Best. v. Pb (Bollenbach) 1550. — Best. von Pb als Oxalat (Böttger u. Pollats) 1658. — Prüfung der Mennige (Pieszczyk) 2081. — Best. von Bleisuperoxyd in Mennige (Marchese) 2081.
- Quecksilber.** Volumetr. Best. von Hg (Robertson) 858. — Elektrolyt. Hg-Best. (Borelli) 635. — Jodometr. Best. von Hg (Rupp) 846. — Nachw. von Hg in Explosivstoffen (Hargreaves u. Rowe) 1192. — Best. von Hg im Harn (Enoch) 1270.
- Kupfer.** Elektrolyt. Cu-Abscheid. aus Alkalicyanidslgg. (Flanigen) 96. — Best.

von Cu (Foster) 846. — Jodometr. Best. von Cu (Gooch u. Heath) 847. 1271. — Mikrochem. Nachw. von S, Se, Te im Cu (Hinrichsen und Bauer) 1857. — Längen der elektr. Cu-Raffination (Neumann) 1449; (Fenner) 1450. — Best. von Cu (de Saporta) 1867. — Jodometr. Best. des Cu nach de Haën (Mosser) 2082. — Best. von Cu in Pyriten (Remondini) 2082.

Wismut. Trennung u. Best. von Wismut u. Quecksilber nach der Natriumphosphatmethode (Stähler) 426.

Cadmium. Trennung des Cd von Zn als Sulfid in Ggw. von Trichloressigsäure (Fox) 484.

Wolfram. Alkalimetr. Wo-Best. in Stahl (Lind u. Trueblood) 269. — Best. von Wo im Stahl in Ggw. von Cr (Hinrichsen) 1659.

Titan. Colorimetr. Ti-Best. (Walton) 268. — Titanbest. in Ferrotitan (Wdowiszewski) 268. — Empfindliche Rk. auf Titan (Knecht) 485. — Maßanalyt. Best. von Ti (Hinrichsen) 1358. — Volumetr. Best. des Ti (Gallo) 1867.

Zinn. Elektrolyt. Sn-Best. mit rotierender Anode (Witmer) 94. — Trennung des Sn von Ni u. Co u. des Cu von Sb durch Elektrolyse (Puschin u. Trechinski) 686. — Zinngehalt u. Vol.-Gew. reiner Chlorzinnlegg. (Heermann) 1858. — Nachw. von Metazinnssäure in Schwerbeisen, Pinken u. ausgebrauchten Pinkbildern (Bayerlein) 1660. — Analyse von Sn- oder Sb-haltigen Legierungen (Berg) 1711.

Gold. Goldbest. mittels Zucker oder Saccharose (Leidler) 1867.

Anorganisch-technische Produkte. Prüfung glasierter Tonwaren (Cobb) 858. — Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen (Mylius) 1551.

Analyse organ. Verbindungen.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Frakt. Dest. mit Wasserdampf (Hardy u. Riehens) 560. — Zerstörung der organ. Substanzen durch elektrolyt. Oxydation (Scurti u. Gasparini) 1116. — Destillationsmethode (Van der Laan) 184. — Direkte Feuchtigkeitsbest. (Sjollema) 184. 560.

Best. der Jodzähl von Ölen (Mascarelli u. Blasi) 426. — Maumenésche Probe und Jodzahlen einiger Öle (Richter) 1935.

Best. von OH-Gruppen mit magnesiumorgan. Verbb. (Zerewitinow) 97. — Best. XI. 2.

der Bestandteile v. Nitrierungsgemischen (Coffetti u. Maderna) 1018. — Analyse von Geheimmitteln (Beythien u. Atenstadt) 1558.

Alkohole. Best. höherer Alkohole (Fuselöl) in destillierten Fl. (Schidrowitz) 270; von A. u. Ä. in ihren Gemischen (Fleischer u. Frank) 743; von Äthylalkohol mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer (Wagner u. Schultz) 1018. — Methylalkoholbest. (Wolff) 1450.

Schwefelverb. der Alkyle. Nachw. von Sulfonal im Trional und Tetralon (Gabutti) 744. 1272.

Aldehyde u. Ketone. Rk. des Formaldehyds (Gabutti) 98. 560. — Best. von Formaldehyd in Legg. (Robin) 2082. — Spektroskop. Identifizierung von Aldehyden; Unterschied von Ketonen (Bruylants) 847. — Chloralhydrat (Self) 1019. — Best. von Aceton (Sy) 744.

Säuren. Best. von Weinsäure (Chapman u. Whitteridge) 185. — Prüfung auf Pb u. As in Weinsäure, Citronensäure und Weinstein (Macfadden) 185. — Oxydation von Weinsäure und Äpfelsäure; manganimetr. Best. (Mestrenat) 185. — Trennung u. Best. organ. Säuren in Früchten u. Gemüsen (Albahary) 427. — Rk. der freien Weinsäure (Tagliavini) 848. — Best. der gesamten Weinsäure der Weinstein u. Weinhefen (Carles) 1116. — Volumetrische Best. gebundener organ. SS. (Duchemin u. Criquebeuf) 1858. — Nachw. des Fe in Ölsäure mit Adrenalin und seine Entfernung aus derselben (Gunn u. Harrison) 849. — Best. flüchtiger SS. in Handelsmilchsäure (McLauchlan) 427. — Nachw. von Methylactat (Takahashi) 1660. — Analyse des weinsäuren Kalkes (Beneschovsky) 686. — Best. der Weinsäure neben Apfel- und Bernsteinsäure (v. Ferentzy) 2083. — Best. des Cholins (Kiesel) 1868. — Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure (Scheringa) 1020. — Kriterium der Reinheit der Salicylsäure (Carletti) 427.

Derivate der Kohlensäure. Toxikolog. Nachw. von HCN (Ganassini) 1859. — CS₂ u. die CS₂-Behandlung des Bodens (Heinze) 270. — Best. von CO (Pellet) 1554. — Best. der CN-Gruppe in wenig dissoziierten Salzen (Borelli) 686. — Acidimetr. Best. des Quecksilbercyanids (Goy) 560. — Nachw. u. qualit. Trennung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden u. Rhodaniden (Browning u. Palmer) 849.

Harnsäure. Rasche Charakterisierung von Harnsäure in organ. Sedimenten

- (Lecture) 186. — Quant. Best. von Harnsäure (Gregor) 636.
- N-haltige Derivate der KW-stoffe.** Nachw. des Phenacetins, Aspirins und Salophens (Repiton) 637. — Best. von NH_3 - u. OH-Verbb. der Benzol- u. Naphthalinreihe (Bucherer) 637. 1019.
- As-Verbb.** Atoxyl beim forens. As-Nachw. (Gadamer) 561. — Arrhenal u. Atoxyl; Rkk. u. Best. (Bougault) 1116. — Best. des Methylarsiniodids u. -oxyds (Bougault) 1359.
- Terpene u. Campher.** Rkk. der beiden α - u. β -Naphtholcampher mittels Piperonaldehyds (Thiery) 1117. — Vanillin-Salzsäurerk. für den Nachw. von Campher (Bohrisch) 428. 1554. — Campheranalyse (Crane u. Joyce) 99.
- Heterocyclische Verbb.** Best. von Thiophen (Paolini) 858. — Rk. auf Antipyrin (Steenasma) 1272.
- Eiweiß- u. Gallenstoffe.** Trennung von Proteosen u. Peptonen (Cook und Trescot) 359. — Elementaranalyse P-haltiger Eiweißverbb. (Dennstedt) 428. — Formaldehydfarprobe für Proteide (Acree) 429. — Vanillin-HCl als Reagens auf Eiweiß u. Tryptophan (Rosen-thaler) 946. — Nachw. des Albumins (Tanret) 1712. — Rk. von Pettenkofer zum Nachw. der Gallensäuren (Ville) 1712.
- Kohlehydrate.** Best. des Stärkegehalts der Kartoffeln nach dem spez. Gew. (Foth) 99. — Einfl. des bas. Bleiacetats auf das Drehungsvermögen von Rohrzucker in wss. Lsg. (Bates u. Blake) 99. — Rohfaserbest. in Verbandwatte und Filtrierpapiercellulose (Streitberger) 99. — Nachw. von Rohrzucker u. der Glucose in Pflanzen mit Invertin (Bourquelot) 168. — Farbenrk. der Lignocellulosen (Wheeler) 186; (Grandmougin) 689; (Cross etc.) 1362. — Best. des Zuckergehalts in Schnitzeln (Strohmer u. Fallada) 186. — Inversion von Rohrzucker durch saures Mercurinitrat (Cochran) 270. — Best. der reduzierenden Zucker (Walker) 270; (Benedict) 429. — Best. d. Fucose u. Methylpentosane (Mayer und Tollens) 301. 302. 745. — Zuckerbest. in der Rübe (Herzfeld) 688. — Verwend. eines Tiegels mit einer Schicht Platinmohr bei der Best. der Glucose (Pellet) 561. — Best. von Capillarsirup in zuckerhaltigen Prodd. (Herzfeld) 689. — Nachw. von Rohrzucker in Pflanzensamen (Schulze) 745. — Best. der Pentosen u. Pentosane (Adan) 744. — Prüfung von Handelsstärke (Ermen) 745. — Clergetmethode (Koydl) 745. — Rk. auf Kohlehydrate (Fenton) 849. — Rohzuckeranalyse (Horne) 850. — Alkoh. Digestion in der Kälte u. Fällung der Pektinstoffe der Rübe (Pellet und Métilion) 946. — Best. von Cellulose in Holz mit der Chlorierungsmethode (Dean u. Tower) 1020. — Stärkemehlbest. in Kartoffeln (Sjollemas u. de Kruijff) 1021. — Best. der Glucose nach Causse-Bonnans (Repiton) 1021. — Einflußlosigkeit der Verdünnung auf die Polarisation der Fll. der Rohrzuckerfabrikation (Pellet) 1192. — Einflußlosigkeit des Pb-Nd. bei der Analyse der Zuckerfabrikation u. von Kaliumacetat auf die Polarisation des Zuckers (Pellet) 1198. — Best. der Stärke in Cerealien durch Polarisation (Lintner) 1272. — Polarimetrische Best. der Zuckerarten im Honig (Fiehe) 1273. — Zuckerbest. in getrockneten Schnitzeln (Slobinski) 1359. — Rk. von KON auf Cu-Salze in alkal. Lsg. zur Best. von Glucose (Conti) 1359. — Lignon-Phlorogluciddbildung ohne Farbenrk. Quant. Best. des Holzschriffs (Cross etc.) 1362. — Wrkg. der k. wss. Diffusion zur Best. von Zucker in der Rübe (Pellet) 1450. — Reinheit von schwachen Zuckerlsgg. (Sidersky) 1450. — Best. v. Zucker in Rüben nach Steffen (Pellet) 1450. — Verf. Possos u. Steffen (Pellet) 1450. — Fällung von Kohlehydraten u. Glucosiden mit Metallsalzen (Meillère) 1759; von Lävulose durch bas. Bleiacetat (Pellet) 1987. — Best. reduzierender Zucker, besonders von Glucose u. Lävulose (Pellet) 1987. — Löslichkeit der Saccharose in W. bei Ggw. von Invertzucker (Girol) 1987. — Einfluß des Nichtzuckers der Melassen auf die Anzeigen nach Brix (Pellet) 1988. — Klärung mit trockenem Bleessig (Horne) 1988. — Best. von Stärke (Canet u. Durieux) 1990; von Rohfaser (Halligan) 2083.
- Alkaloide.** Rkk. des Pilocarpins (Reichard) 190. — Lloydrk., angewandt auf Heroin, Veratrin (Fetterolf) 854. — Alkaloidprüfung (Webster) 854. — Rkk. des Scopolamins, besw. Hyoscins (Reichard) 1022. — Rk. des Adrenalins (Gunn u. Harrison) 1023. — Ecgoninbest. in Javacoca (Greshoff) 1023. — Nachw. des Chinins (Abensour) 1124. — Indicatoren zur Titration von Chinabasen (Rupp u. Seegers) 1363. — Pikrolonsäure zur Best. von Alkaloiden (Matthes und Rammstedt) 1558. — Kryst. Doppeljodid von Bi u. Strychnin, besw. Cocain (Pozzi-Escot) 1661. — Rkk. von Yohimbin (Reichard) 1989. — Extr. Hydrastis fluidum (Heyl) 1991.

Farbstoffe. Analyse von Farbholzertrakten (Kopecky) 101. — Martins Methode zum Nachw. von Butterfarbstoffen (La Wall) 858.

Gerbstoffe. Adsorptionsanalyse mit gewachsener Tonerde (Wislicenus u. Muth) 101. — Trocknen der Rückstände bei der Gerbstoffanalyse (Parker u. Stewart) 102. — Konzentrationen von Gerb- u. Nichtgerbstoff in Brühe u. Hautsubstanz im Gleichgewicht (Earp) 102. — Westafrikan. Mangroven (Drabble u. Nierenstein) 191. — Rkk. der Gerbstoffe (Levi u. Wilmer) 482. — Verh. von Gerbstofflagg. gegen einige anorgan. Kolloide (Stüasny) 489. — Unters. verschiedener Sorten chromierten Hautpulvers (Reed) 490. — Best. von Catechingerbstoffen im Sumach (Nierenstein u. Webster) 642. — Analyse der Einbadchrombrühen (Procter u. Mc Candlish) 642. — Hautpulver zur Gerbstoffanalyse (Bennett) 748. — Best. von Gerbstoff (Hoppenstedt) 947. — Malzgerbstoff (Reichard) 1870. — Best. von Tannin mit J (Cormimboeuf) 1870. — Unlösliche Gelatine (Earp) 1991. — Gerbstoffanalyse (Reed) 1991. — Sumachanalyse (Eachus) 1991.

Mineral- u. Erdöle. Mineralölanalyse und -industrie (Singer) 490. — Bewertung von Ölen, die zur Gasbereitung dienen (Ross u. Leather) 748. — Verharzte Prodd. in Mineralölen (Holde u. Eickmann) 1124. — Techn. Prüfung der Schmieröle (Stolzenburg) 1992.

Ätherische Öle u. Harze. Einw. von Br auf Äth. Öle (Mössler) 102. — Anwend. der Kryoskopie zur Beurteil. von Gewürzen (Beckmann) 191. — Verfälschung von Sandelholzöl (Parry u. Bennett) 858. — Äth. Öl aus ostind. Sandelholz (Bush & Co.) 1272. — Unters. von Terpentingöl (McGill) 1124. — Bergamottöl (Gulli) 1457. — Rosenöl (Parry) 1457. — Best. von Bitumen in Stampfasphalt (Bornemann) 193. — Nachweis von Gurjunbalsam in Copaivabalsam (Turner) 188. — Nachweis der Verfälschung von Copaivabalsam mit Kolophonium (Walbum) 278. — Jalapenharz (Deér) 1662. — Analyse von Mastix Serbat (Fribourg) 1940.

Lacke und Firnisse. Schellackanalyse (McIlhiney etc.) 1457; (Endemann) 1992.

Fette und fetten Öle. Fettanalyse u. Fettchemie (Fahrion) 101. — Best. des Unverseifbaren in Fetten (Meyer) 101. — Temperaturkorrektur bei der Best. der Dichten aller Öle, Fette u. Wacharten (Wright) 747. — Zinnchlorür als Reagens

bei der Unters. von Fetten, Ölen u. Balsamen (Utz) 851. — Best. des Fettes in Futtermitteln (Montanari) 1120. — Fettbest. in Copra (Bloemendal) 1021. — Rk. von Benzoe u. Gewürzen auf Zinnchlorür bei Prüfungen auf Sesamöl (Soltsien) 1455. — Aräomet. Fettbest. (Timpe) 2085.

Spez. Gew. d. Leinöle (Utz) 861. — Einf. v. O, N, Sonnenlicht u. Dunkelheit auf Olivenöl (Ryan u. Marshall) 852. — Best. v. Castoröl in Gemischen u. Seifen (Lane) 1022. — Ölkonstanten (Louise u. Sauvage) 1455. — Rüböl u. Verfälschung mit Waltran (Milrath) 1760. — Einf. der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölrk. (Lauffs u. Huismann) 1760. — Rk. von Sesamöl mit Furol (Van Eck) 1869.

Nachweis d. Verfälschung v. Kakao-Butter durch Cocosfett (Robin) 187. — Gelbgefärbte Cocosfette u. Cocosfettpräparate (Sachs) 486. — Fremde Fette im Schweineschmalz (Leys) 851. 1760. — Maisöl; Möglichkeit seiner Verwendung als Verfälschungsmittel von Schweineschmalz u. dessen Nachw. (Mc Pherson u. Ruth) 852. — Nachw. v. tier. Fetten in Gemischen mit anderen tier. Fetten (Polenske) 1120. — Aussalzung von Cocosfettseifen, Nachw. von Cocosfett (Cohn) 1122. — Barytwert bei Butterfett (Avé-Lallemant) 1458; (Fritzsche) 1454. — Gelbgefärbtes Cocosfett (Fendler) 1455.

Butter und Margarine. Polenskessche Zahl (Siegfeld) 87. — Nachw. v. Cocosfett in Butter (Ludwig u. Haupt) 187; (Hinks) 188. — Best. der flücht. Fettsäuren in Butter (de Koningh) 861. — Ägypt. Butter (Parodi) 486. — Nachw. v. Butterverfälschungen durch Cocosfett (Klein) 640. — Schnelle Best. v. H₂O in Butter; Aluminiumbechermethode (Patrick) 1021. — Butteranalyse (Jean) 1120. — Caprylsäuregehalt der Butter (Dons) 1452.

Seifen u. Kerzen. Dichte von Seifen (Bouchard) 188. — Nachw. v. Seife in Zwiebacken (Schwarz u. Hartwig) 189. — Best. von Seife in Fettemulsionen (Duyk) 1812.

Wachse. Bienenwachs (Berg) 189. 946; (Buchner) 946. — Verhalten d. Bienenwachses zu Ä. bei gewöhnl. Temp. (Buchner) 862. — Verseifung d. Bienenwachses (Buchner) 1990.

Milch. Fettbest. v. Rahm (Sichler) 1044*. — K₂Cr₂O₇ für Konservierung d. Milch für die Analyse (Grélot) 100. — Volumetr. Milchfettbest. durch alk. Lsgg.

- (Funke & Co.) 114*. — Fettbest. in Milch (Sichler) 114*. 1048*. 1877*. 1878*. — Anwend. von Sublimat zur Konservierung von Milch für die Analyse (Grélot) 186. — Bakteriolog. Charakterisierung d. verschied. Typen d. Milchgärprobe (Düggeli) 272. — Best. des Milchtrockenextraktes der Milch (Hinard) 481. — Farbenrk. zwisch. Eiweißkörpern u. Kohlehydraten (Grimmer) 639. — Fettbest. im Rahm; Vergleichsverf. nach dem neueren Röse-Gottliebschen Verf. (Berberich u. Burr) 640. 1451. — Nachw. v. Formaldehyd in Milch (Low) 746. — Peroxydaserkrank. der Kuhmilch zum Nachw. stattgehabter Erhitzung (Waentig) 1118. — Best. von Salicylsäure in Milch u. Rahm (Revis u. Payne) 1198. — Best. d. Milchtrockensubstanz (Revis) 1198. — Milchleukocytenprobe (Schuppis) 1557. — Fett d. Kuhmilch (Fleischmann u. Warmbold) 1812. — Best. des Fettes in der Milch nach Marchand (Isnard) 1812. — Schnelle Fettbest. im Rahm (Rusche) 2085.
- Blut.** Benzidin als Reagens auf Blutfarbstoff (Schumm) 746. — Guajacrk. des Oxyhämoglobins (Bolland) 746. 2085. — Best. v. Chlf. im Blut anästhetisierter Tiere (Buckmaster u. Gardner) 747. — Benzidin zum forens. Blutnachw. (Utz) 850. — Blutnachw. mit Spermin (Gregor) 1194. — Differentialanalysen v. Menschenblut etc., sowie Punktionsflüssigkeiten (Landolf) 1557. — Best. der Alkalität des Blutes (Adler) 1812. — Unterscheid. von menschl. u. tier. Blut (Vitali) 1812. — Komplementablenkung u. Bluteiweißdifferenzierung (Neisser u. Sachs) 1982. — Biolog. Eiweißdifferenzierung (Rickmann) 1983. — Spezifität der biolog. Eiweißdifferenzierung (Bauer) 1983. — Differenzierung des Eiweißes (Sachs u. Bauer) 1988.
- Fleisch und Fleischextrakte.** Nachweis von Pferdefleisch in Fleisch- u. Wurstwaren (Fiehe) 485. — Biolog. Eiweißdifferenzierungsverf. bei Wurstunterss. (Popp) 1119. — Glykogenbest. zum Nachw. von Pferdefleisch (Kickton u. Murdfield) 1868.
- Enzyme.** Volhardsche Pepsinbest. (Küttner) 481.
- Glucoside.** Biochem. Auffindung u. Best. von Rohrzucker u. Glucosiden in Caprifoliaceen (Danjou) 164.
- Honig u. Marmelade.** Laysche Rk. zur Unterscheidung zwischen Naturhonig u. Kunsthonig (Utz) 359. — Prüfung und Beurteilung von Himbeermarmeladen (Baier u. Neumann) 860.
- Mehl und Teigwaren.** Verhalten von Weizen- u. Roggenmehl zu Methylenblau u. zu Stärkekleister. B. v. höheren Alkoholen durch Mikroorganismen aus Weizenmehl (Scharldinger) 271. — Mkr. Unterss. des Weizenmehls auf fremde Mehle (Bellier) 430. — Getalkte Mehle (Collin) 746. — Backwert des Weizenmehls (Wood) 850. — Nachw. des Reis- oder Maismehls im Weizenmehl etc. (Gastine) 1712. — Nachweis von gebleichten Mehlen (Alway u. Gortner) 2088. — Nachw. von Maismehl (Carlinfanti u. Salvatori) 2084. — Best. der Kartoffel im Brot (Rössényi) 360.
- Schokolade, Kakao.** Best. der Rohfaser in Kakao (Streitberger) 99. — Best. von Milchzucker u. Butter in Milchschokolade (Dubois) 271.
- Branntwein.** Essenzbest. in Likören (Bruylants) 486. — Unterss. von Handelsspirituosen (Mann u. Kirton) 747. — Trinkbranntweine (Kreiss) 1660.
- Wein.** Tanninbest. in Wein (Rocques) 190. — Best. von Estern in Weinen (Hubert) 190. — Weinanalyse (Rocques) 487; (Mathieu) 488. — Best. der Gesamtsäure u. der flüchtigen SS. in gefärbten Weinen (Guérin) 747. — Nachw. des Fuchsin (Carobbio) 946. — Fällung der Farbstoffe der Rotweine u. Nachw. fremder Farbstoffe (Jean u. Frabot) 1128. — Nachw. von Saccharin im Wein (Tagliavini) 1456. — Best. flüchtiger SS. im Wein (Malvezin) 1557. — Beurteilung von Wein (Mathieu) 1557. — Best. von Glycerin in Wein u. Bier (Zetsche) 1712. — Best. von im Wein vorkommenden SS. neben A. und Glycerin (Heiduschka u. Quince) 1869. — Anilinfarben im Wein (Fineschi) 2086. — Verhalten von Tierkohle gegen organ. u. Mineralsäuren; Nachw. freier Mineralsäuren im Wein (Fineschi) 2086. — Glycerin im Wein (Lojodice) 2087.
- Essig.** Essig u. Essigsäure (Fresenius) 1123. — Weinessig (Lührig) 1761.
- Bier.** Best. der Rohmaltose in Bier (Bergsten) 488. 1022.
- Braumaterialien.** Calorimetr. Best. des Eiweißes der Gerste (Lintner) 100. — Ermittlung des Stärkewertes des Gerste durch Polarisation (Leberle) 273. — Korngewichtsbest. (Bauer) 488. — Tausendkorngewichtsbest. (Neumann) 488. — Extraktbest. in der Gerste (Krapf) 561; (Glimm) 748. — Eintauchrefraktometer im Brennereibetriebe (Frank-Kamenetzky) 1022. — Vereinbarungen der Brauereiversuchstationen 1661. — Fluorgehalt v. Malz-Fl. (Woodmann u. Talbot) 1818.

- N-Gehalt u. Eiweißgehalt der Gerste (Jalowets) 1991. — Chemie u. Physiologie der Gerste (Haase u. Bauer) 1990.
- Gewürze, Drogen, Samen.** Unters. u. Beurteil. v. gemahlenem schwarzem Pfeffer (Härtel) 862. 1456. — Safran für milchwirtschaftl. Zwecke (Teichert) 1128. — Aschenbest. der Drogen und deren Mn-Gehalt (Hafner u. Krist) 722. — Sedimentiermethode (Hartwich) 1456. — Unters.-Methode u. Normen für Rübensamen (v. Weinsierl) 1555. — Bewert. des Rübensamens (Herles) 1556. — Best. der Keimfähigkeit des Rübensamens zu Handelszwecken (Neumann) 1556.
- Harn.** Best. von Aceton im Harn (de Graff) 101. — Best. des Harnzuckergehalts (Hausmann, A.-G.) 113*. — Getrennte Best. von Aceton u. Acetessigsäure in diabetischen Harnen (Folin) 431. — Oxydation des Harns (Cecchini) 488. — Verwendung des Refraktometers zu Harnunters. (Uts) 562. — Phenylhydrazinprobe zum Nachw. v. Zucker im Harn (Schmid) 562. — Nachw. v. Blut im Harn; rote Harne (Florence) 641. — Nachw. u. Best. v. Eiweiß im Harn (Mayer) 853. — Ammoniak- und Harnstoffbest. im Harn (Spiro) 947. — Zeitdauer der Gärung beim Nachweis des Traubenzuckers im Harn (Victorow) 947. — Glucosebest. im Harn (Visser) 1278. — Analyse des Harns (Huguet) 1363. — Zucker im Harn (Rusting) 1759. — Best. v. C u. N im Harn (Gailhat) 1988. — Best. von Aceton im Harn (Monimart) 2087.
- Faeces.** Spez. Gew. des Kotes (v. Oefele) 431.
- Faserstoffe.** Best. des Baumwollgehaltes in halbwoollenen Garnen u. Geweben (Pinagel) 490. — Färbereichem. Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne (Möhlau) 749. — Unterscheidung der Kunstseidearten (Schwalbe) 1682. — Seidenerschwerung (Ristenpart) 1761.
- Leim.** Stufenweise Wasserbest. im Leim (Fels) 193; (Reiss) 194. — Unters. von Leim u. Gelatine (Cambon) 854.
- Sprengstoffe, Zündwaren.** Unters. von Misch- u. Abfallsäuren (Lunge u. Berl) 948. — Opt. Analyse der Schießbaumwolle (de Chardonnet) 1458. — Calorimet. Unters. von Sprengstoffen (Dynamitaktienges. vorm. A. Nobel & Co.) 2088.
- Brennstoffe.** H.-Gehalt von Kohlen (Grout) 2088. — Best. des Teernebels im Gas u. seine Abscheidung (Clayton) 1871. — Lignite (Frankforter) 2088.
- Verschiedenes.** Nachw. fotogr. Entwickler (Cormimbosuf) 648. — Nachw. flüssiger Brennmittel bei Brandstiftungen (Popp) 1125. — Handelsfaktisse u. Kautschuk (Marckwald) 1194; (Dinglinger) 1194; (Ditmar) 1194. — Prüfung von Tintensteinen auf Gift- u. Säurefreiheit (Hinrichsen) 1864. — Best. v. Düngerstoffen (Roussel) 1871.
- Über Nahrungsmittelanalyse siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie S. XXXIX.
- Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.**
- Toxikolog.** Nachw. des gift. Prinzips von *Atractylis gummifera* (Angelico u. Pitini) 562.
- Bact. coli;** Eijkmanse Methode (Bulif) 1457.
- Kaffeinanreicherungsverf.** zum Typhusnachw. (Lubenau) 748. — Nachw. von sichtbaren oder unsichtbaren Blutflecken auf Waffen (Florence) 1024. — Malachitgrünpräparate bei Unters. von Typhusstühlen (Vial) 1662.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

- Verkothen und Dest. schäumender Fl.** (Fanto) 1024. — Absorbieren, Kondensieren, Reinigen von Gasen; Bkk. zwisch. Fl. und Gasen (Brandenburg) 1947*. — Gegenseitige Einw. v. Fl. u. Gasen od. Dämpfen (Feld) 1947*. — Ausscheidung von Beimengungen aus Gasen (Gebr. Körting) 1947*. — Sättigen v. Fl. mit

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Anorganischen und der Organischen Chemie.

Gasen (Malmendier u. Stähler) 1948*. — Lösungs- u. Extraktionsmittel (Konsortium f. elektrochem. Industrie) 2089.

Apparate.

Antikesselsteinbildner (Kopecky) 194. — Kontinuierl. Dest. von Gemischen von Fl. (Fischer) 647*. — App. zur chem. Behandlung von Fl. mit Gasen unter elektr. Glimmentladungen (de Hemptinne) 650*. — Automat. Drucktopf für Säurehebung (Plath) 749. — Krystallisiervorrichtung besonders zur Darst. von Krystallsoda u. Glaubersalz (Schicht) 758*. — Anfeuchte- u. Mischapp. für Gerbmateriale (Dichte) 948. — Ventilator 948. — Beaufsichtigung v. Absorptionstürmen (Kohn) 1024. — Münchener Kammeröfen (Ries) 1125; (Bunte) 1126. — Vertikal- oder Kammeröfen (Bueb) 1126. — Säurekonzentrationschale (Ricevuto) 1558. — Kontrolle u. Regelung der frakt. Dest. (Silbermann) 1718. — Elektr. Öfen im Hüttenwesen (v. Molo) 1871. — Kondensation der CO_2 aus den Auspuffgasen durch Basen (Winand) 1876*. — Künstl. Massen aus Korund etc. (Buchner) 1882*. — App. zur elektrol. Herst. u. getrennte Auffangung von Gasen (Elektr.-A.-G. vorm. Schuckert & Co.) 1949*. — Runde Schwefelsäurekammer (Niedenführ) 1952*. — Deckgefäß zum Decken von Kaliumsalzen (Gebr. Burgdorf) 1999*.

Trockenvorrichtungen.

Trocknung von Fl. (Nanmann) 482. — Entwässerung mit dem elektr. Strom (Farbwerke) 1188*.

Kälteerzeugung.

Kältemischung (Poppenberg) 1565*.

Elektrochemie.

Elektrotechnik (Gerland) 432. — Elektrolyse von Salzsäure in App. mit durchläss. Diaphragmenkathode (Townsend) 647*. — Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter, und nur durch eine dritte Fl. stromleitend verbundener Fl. (Rambaldini) 648*. — Vorrichtung zur Elektrolyse (Weichert) 649*. — Trockenfüllungen für elektrische Sammler durch Mischen von Natronwasserglaslag. u. H_2SO_4 (Bergmann) 761*. — Fe, Ni- u. Co-Elektroden (Nya Akkumulator-Aktiebol. Jungner)

1182*. — Edelmetallelektrode (Thiele) 1277*. — Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektr. Flammenbögen (Soc. anon. d'étude électrochim.) 1278*. — Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Kohle- u. Graphitelektroden (Lindemann) 1278*. — Kapazität von Bleisammlern u. Bleisammlerzellen (Akkumulatorenfabrik) 1566*. 1567*. — Elektrol. Herst. poröser Zinkplatten (Bründelmayer) 1567*. — Sammlerelektrode (Hagen) 1567*. — Elektrode für alkal. Eisen-Nickeloxydsammler (Dinin und Schoop) 1567*. — Elektroden für elektrische Sammler (Edison) 1568*. — Elektr. Induktionschmelzöfen (Soc. anon. d. proc. Gin pour la métallurgie élect.) 1569*. — Hochspannungslichtbogen (Brion) 1993.

Technologie des Wassers.

Zusammendrückbarkeit von Preßwasser (Roessler) 490. — Chem.-biolog. Unters. der Elbe u. Saale (Kolkwitz u. Ehrlich) 1558. — Wasserenteisung in geschlossenen Anlagen (v. Drigalaki) 1558. — Kalk-Baryt- u. Kalk-Soda-Wasserreinigung (Ulzer u. Baderle) 194. — Breslauer Grundwasser (Beyschlag u. Michael) 883. — Wasserreinigung (Mayer u. Kleiner) 948. — Ausscheidung der Mn-Verbb. aus Tiefbrunnenwasser (Hajek) 1024. — Ursachen der Breslauer Grundwasser-verschlechterung u. die Mittel zu ihrer Behebung (Lührig) 1126. — Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen (Kolkwitz) 1458. — Mn-haltiges W.; B. von Braunstein (Weibull) 1559. — Rkk. bei der Wasserbehandlung (Bartow u. Lindgren) 1818. — Verhüttung der B. von Kesselstein (Graupner und Böhler) 1883*. — Verunreinigungen im Grundwasser (Thresh) 2080. — Standfilter (Besemfelder) 2090. — siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie S. XXXVIII.

Technologie der Abwässer.

Abwässer von KCl-Fabriken (Ohlmüller etc.) 194. — Adsorption von kolloidalen Abwasserstoffen (Biltz u. Kröhnke) 196. — Versuchskläranlage (Schumacher) 196. — Wasserhaltige Aluminatsilicate oder künstliche Zeolithe (Riedel) 756*. — Abwasserfrage in der Kaliindustrie (Weigelt) 950. — Schwimmendes Wasserreinigungsmittel aus kohlensaur. Barium (Dehne) 1189*. — App. zum Destillieren von W. (Americ. waterpurif. comp.) 1139*. — Abwasser-Kläranlage (Tillmanns) 1195.

— Gegenseitige Wrkg. von verd. NH_3 -Säuren u. verschiedenem Filtermaterial (Fowler u. Gaunt) 1195. — Sietwasser (Rubner) 1459. — Klärung der Abwässer (Rubner) 1459. — Ausreinigung v. Nutzwässern (Tiele u. Flade) 1668. — Abwässerreinigung der Kartoffelmehlfabriken (Sjollema) 1761. — Klärung v. Abwässern unter Fettgewinnung (Ges. für Abwasserklärung) 1888*. — Biologische Behandlung von Fäkalien und Hausabwässern (Lucas) 1888*. — Reinigung von Abwasser (Imhoff) 1888*.

Komprimierte Gase, Bomben etc.

Luftverflüssigung (Claude) 363. — Unfälle mit komprimiertem O (Claude) 1278. — Beschleunigung der Verdampfung verflüssigter Gase (Erlwein u. Marquardt) 1948*. — Erhaltung der Eigentemperatur von Stoffen (Stock) 1948*.

Metalloide.

Darst. von O durch Erhitzen von Chlorat (Comp. Franç. de l'acetylene dissous) 652*. Darst. von Ozon durch Elektrolyse wss. Fl. (Fischer) 1282*.

Gewinnung von S aus solchen enthaltenden Legg. (Chem. Fabr. Phönix etc.) 651*. — Schwefelofen mit Druckluftbetrieb (Fahrner) 652*. — Überführung von S in schweflige S. durch Verbrennen oder in Schwefelblumen durch Kondensation (Witt) 756*. — Festes Zinkhydrosulfid (Chem. Fabr. Grünau, Landshoff u. Meyer) 1129*. — Schwerlösliches Zinkformaldehydsulfoxylat (Farbwerke) 1130*. — Abscheidung von schwefliger S. aus wasserhaltigen Verbrennungsgasen (Babé u. Pape) 1281*. — Haltbare Hydrosulfite (Badische) 1282*. 1284*. — Hydrosulfitpräparate (Ges. f. chem. Ind. Basel) 1563*.

Bleikammerprozeß u. Oxyde des N (Raschig) 490. — Bleikammerprozeß (Lunge und Bert) 644; (Hegeler u. Heins) 653*; (Peterson) 1025; (Niedenführ) 1949*. 1951*. — Befreien der Kammergase der H_2SO_4 -Fabrikation von fertig gebildeter H_2SO_4 (Cellarius) 651*. — Einfl. der physik. Beschaffenheit u. chem. Zus. des Handelsbleies auf seine Widerstandsfähigkeit bei der Pfannenkonzentration von H_2SO_4 (Hart) 749. — Tangentialkammer (Meyer) 755*. — Verlust von N im Kammerprozeß (Ingliß) 854. — Darst. von SO , mittels Kontaksubstanz (Neumann) 1280*. — Kondensator f. H_2SO_4 -Verdampfer (Littmann) 1280*. — Kon-

zentration von H_2SO_4 (Stange) 1288*; (Difffenbach) 1953*.

Gleichgewicht d. Deaconprozesses (Vogel v. Falkenstein) 368. — Reinigung von Arsenschlorverbb. etc. enthaltenden Gasen, besonders HCl-Gasen (Verein chem. Fabriken in Mannheim) 652*. — Darst. von trockenem HCl aus NaCl (Meyer) 758*. — Elektrolytische Darst. von Hypochlorit (Digby) 1279*. — Calciumhypochlorit (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 1950*. — Darst. von Chloraten durch Elektrolyse angesäuert Alkali- oder Erdalkalichlorid (Ratig) 1954*. Extraktion von in Freiheit gesetztem J aus Laugen (Soc. Franç. la Norgine) 653*.

Regenerierung von Abfallsäure durch Elektrolyse (Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft) 115*. — Elektr. Ofen zur Behandlung v. Gasen mittels elektr. Lichtbogen (Peterson) 648*. — Behandlung von O-haltigen Gasgemischen mit dem elektr. Flammenbogen (Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft) 649*. — App. zur Ausführung chem. Rkk. in Gasen mittels elektr. Lichtbögen (Peterson u. Aktieselskabet etc.) 650*. — Erzeugung eines O-reichen O-N Gemisches und eines O-armen N-O Gemisches aus atmosph. Luft (Salpetersäure-Industrie-Gesellsch.) 651*. — Gewinnung von HNO_3 durch Verbrennung eines aus NO u. Brennstoff bestehenden Gemisches (Brümler u. Kettler) 658*. — Darst. von NO_2 aus NO u. konz. HNO_3 (Winand) 756*. — HNO_3 oder Stickstoffoxyd aus Luft (Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft) 1180*. — Behandlung von Gasen etc. mit elektr. Entladungen (de Montlaur) 1279*. — HNO_3 aus Luft etc. (Salpetersäure-Ind.-Gesellschaft) 1281*. — Reine Nitrite aus nitrosen Gasen (Badische) 1282*. — Fixierung von Stickstoff (Whitehouse) 1559.

Behandlung von Gasen in einem Magnetfeld mit elektr. Entladungen unter Verwendung von Wechselstrom (Aktieselskabet norske Kvaestofkomp.) 1949*. — N-O-Verbb. aus NH_3 u. Luft (Nordyke & Marmon Comp.) 1951*. — Dest. von N-O-Verbb. (Helbig) 1953*. — Konzentration von Salpetersäure (Boeters und Wolfenstein) 1954*. — Sättigungskasten zur Darst. von Ammoniumsalzen (Plizák) 1997*.

Phosphormetalle (Seyboth Gebr.) 1954*. Kalkfreies Calciumcarbid (Hartenstein) 754*. — Flußcarbid (Lanhofer, Comp. contin. d'élect. appl.) 1279*. — Saures

Natriumpercarbonat (Merck) 1283*. — Carbid (Hartenstein) 1950*. — Borsäure-Fabrikation (Winkler) 1814. — Siliciummonoxyd (Potter) 1952*. — Hydrolith u. Darst. von H zur Ballonfüllung (Jaubert) 855. — Unreinheit des H u. Widerstandsfähigkeit der Ballonhüllen (Namias) 1460.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

B. v. Estrichgips im Kolonnenapp. einer Ammoniaksofäfabrik (Rohland) 1025; (d'Ans) 1762. — Ausscheidung von Cyankalium aus Legg. (Tscherniac) 757*. — Darst. von Alkalidicarbonaten aus wasserfreien Monocarbonaten mit CO₂ etc. (Behrens) 758*. — Ammoniaksofäindustrie (Schreib) 1025. — Ammoniaksofäprozeß u. Phasenlehre (Jänecke) 1196. — Austragevorrichtung für Soleverdampfapp. (Willcox) 1285*. — Elektrolyt. Ätznatron (Moynot) 1864. — Darst. krystallis. Natriumsilicate (Jordis) 1864. — Kiesel-fluornatrium u. Gewinnung v. Düngemitteln (Rätgerswerke, A.-G.) 1565*. — Einw. v. CO₂ auf Na- u. Ca-Sulfide; v. H₂S auf Na₂CO₃ (Berl u. Rittener) 1941. — Ätzalkali durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalichlorid (Sagui) 1998*. — Krystallisiertes Ätzalkali (Salzbergwerk Neustaßfurt & Teilnehmer) 1998*. — Beseitigung der Kaliumsalzenglaugen durch Kalk u. Verwendung zum Bergeversatz (Plock u. Mehner) 562*. 1198*. — Zers. des Kaliummagnesiumcarbonate aus der Pottaschedarst. (Deutsche Solvaywerke) 1285*. — Kaliumsuperoxyd (Jaubert) 1951*. — Kaliumsalze in Italien (Ceruti) 1993. — Darst. von NH₄NO₃ aus NaNO₃ und (NH₄)₂SO₄ (Wedekind & Co.) 757*. — Verarbeitung alkal. Laugen, besonders v. durch Elektrolyse gewonnenen (Voss) 196. — Industrielle Verwertung der Kaliumsalze (Kubierschky) 495. — Verarbeitung des Pfannensteins in Salzpfaunen (Bale) 750. — Preßsteine aus Salzen (Friedländer) 1881*. — Calciumhydrat (Elektrochem. Werke) 1283*. — Chlorbarium aus Schwefelbarium (Heinz, techn. Bureau f. d. Chem. Ind.) 1286*. — Bariumoxyd u. Cyanide (Badiache) 1999*. — Darst. v. Al-N-Verbb. (Serpek) 651*. — Verarbeitung v. Bauxit u. Alkalisulfat auf Tonerde u. Alkalisulfide (Clemm) 759*. — Reines Al durch schmelzfl. elektrolyt. Raffination (Betts) 1040*. — Autogene Schweißung von Al (Schoop) 1127. — Thoriumsulfid (Siemens & Halske) 1286*.

Glas- und Tonwaren.

Magnesiumsilicat für die keramische Ind. (von Seemen) 1950*. — Dunkles Glas aus Braunkohlensche (Alledorf) 111*. — Violettfärbung von Glas durch Sonnenlicht (Maschhaupt) 496. — Analyse römischer Gläser u. Bronzen (Henrich u. Roters) 1025. — Entstehung u. Veränderung von wasserhaltigem Glase (Mylius u. Groschuff) 1274. — Abhängigkeit der Ultravioletturchlässigkeit der Gläser v. ihrer chem. Zus. (Zschimmer) 1461. — Ultraviolette Licht durchlassende Gläser (Fritsch) 1461. — Getrübte Gläser u. Emailen (Chem. Fabr. Güstrow, Hillringhaus & Heilmann) 1819*. — Vorgänge bei der Glas- und Ziegelfabrikation (Rohland) 1993. — Absetzen von Tonemulsionen (Hermann) 197. — Chem. u. physikal. Veränderungen beim Brennen von Töpferware (Mellor) 863.

Phosphate, Dünger.

S-haltige Phosphatdüngemittel (Chisolm) 656*. — Kunstdüngerindustrie (Schultze) 1026. — Eiweißartige Düngstoffe aus dem Entsaarungsschleim der Gerbereien (Schumann u. Elschner) 1565*.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Erhärtung der hydraulischen Bindemittel (Rohland) 105. — Steinbruch, der zur Zementbereitung dient (Salvadori und Speroni) 482. — Portlandzemente (Burcharts) 855. — Hochbas. Hochofenschlacken u. Zemente (Zulkowski) 856. — Zement aus Hochofenschlacke (Colloseus) 1187*. 1882*; (Grau) 1883*. — Hydratation der Zemente (Montemartini) 1713. — Wetterbeständiger natronsalzfreier Sorelzement (Neuburger) 1881*. — Schlackenzement (Grau) 1881*. — Härten v. Dach- und Wandbekleidungsplatten aus Zement (Thümmel) 200*. — Kalksandsteine (Olschewsky geb. Heydemann) 200*. — Kalksilicatthaltiger Mörtel (Stöffler) 1187*. — Kalklöschern mit abgekühltem W.-Dampf (Heydemann) 1188*. — Ermittlung der Durchlässigkeit v. Formkernsanden (Steinitzer) 274. — Kunststeine (Isolatoren-Fabr. Pulvolit) 1187*. — Mauersteine, Röhren, Briketts etc. aus Schlacken (Köln-Müsener Bergwerks-Akt.-Ver.) 1188*. — Bau- u. Isolierstoffe aus Asbest, Harzlag. u. dergl. (Vakuum-

Preßgut-Ges.) 1138*. — Künstl. Marmor u. Steine (Thom) 1188*.

Salze schwerer Metalle.

Weiß Mineralfarben; Bleiweißersatzmittel (Beck) 950. — Elektrolyse von Legg. der Quecksilberoxydsalze (Abegg u. Reason manuf. comp., Hatfield) 1277*. — Metallammoniumverbb. (Soc. anon. Soieries nouv. de Brux.) 1286*. — Basische, im W. unl. Bleisalze (Toelle & vom Hofe) 1719*. — Basisch schwefelsaures Pb (Toelle & vom Hofe) 1720*.

Darst. von Cl-Verbb. des Sn (Acker) 759*.

Metallurgie.

Metallurgie und Hüttenkunde (Neumann) 644. — Metallhüttenwesen (Hoffmann) 750. — Reinigen von Metallen (Simpson) 1817*. — Gewinnung von Metallen (Goldschmidt) 1823*. — Aufbewahrung von Erzen (Sulman, Picard und Ballot) 1945*. — Oxydation von Metallen (Bertou) 2000*.

Aufbereitung.

Überführung von erdigen, pulverigen und feinkörnigen Erzen etc. in eine zur Verhüttung brauchbare Form (Wiess) 656*. — Reduzieren eines Gemisches von Eisenerz etc. mit einem h. Gase (Westmann process company) 1566*. — Erhitzen, Schmelzen oder Reduzieren von Erzen u. dgl. (Grünwall) 1873*.

Mit CO₂ reagierendes Erzeugnis aus fl. Schlacke od. dgl. (The general cement Co. Ltd.) 1882*.

Apparate.

Reinigen von Gasen, besonders Hochfengasen zum Betreiben von Motoren (Emmerich) 647*.

Eisen.

Benennung von Eisen u. Stahl bei Materialprüfungen (Wedding) 274. — Elektrometallurg. Darst. von Eisen u. Stahl (Elektrostahl-Gesellsch.) 656*. — Strukturänderung in Fe u. Stahl (Campbell) 856. — Erstarrungs- u. Erhaltungsvorgänge bei Fe-C-Legierungen (Goerens) 857. — Metallograph. Betrachtungen der Fe-C-Legierungen (Kinder) 858. — Korrosion von Eisen und Stahl (Walker etc.) 1762. — Gewinnung von Fe u. Zn im elektr. Ofen (Kaiser) 1874*. — Bodensamen und Graphitansammlungen in Hochfengestellen (Osann) 1942.

Best. der Schmelzpunkte von Hochfenschlacken (Simonis) 1461.

Flußeisen (Wedding) 750. — Erzeugung von Roheisen im elektr. Ofen (Neumann) 1196. — Entschwefeln von Roheisen (Kratochvil) 1566*. — Schmelzfluß für Härten und Glühen von Fe und Stahl (Zentralstelle für wissenschaftl. - techn. Unters.) 1566*.

Chem. u. metallograph. Unters. des Hartgusses (Wedding u. Cremer) 496. — Nihaltiges Gußeisen (Guillet) 1560.

Borstahle (Guillet) 274. — Erholung von Nickel- und Koblestahl von der Überbelastung (Hancock) 644. — Härtung von Stahl, der Cr, Ni und Mn in geringen Mengen enthält (Churchward) 656*. — Darst. von Stahl in der Bessemerbirne oder im Talbotofen (Picard) 656*. — Tantalstahl (Guillet) 950. — Krystallisation und Struktur des Stahls (Bajkow) 1461.

Unedle Metalle.

Gattierung von Zinkblende u. Galmey (Juretska) 105. — Zugutemachen von zinkhaltigem Gut (Stolsenwald) 112*.

864. — Gebrauch einer Sn-Kathode zur quant. Fällung von Zn, Cu, Ag, Cd u. Ni (Sherwood u. Alleman) 1026. — Elektrolyse von Zinklaugen (Tossizza) 1089*. — Verhütten von bleischen Zinkerzen etc. (Stansfield, Reynolds) 1089*.

— Elektrolyt. Abscheidung von Zn u. a. (Decker manuf. comp.) 1040*. — Elektrometallurgie von Zn (Mc A. Johnson) 1275. — Entfernung des Zinkgehaltes sulfidischer Mischerte (The metals extraction lim.) 1824*.

Elektrolyt. Raffination des Sn (Steiner) 951. — Chlorierungsverf. für Weißblechabfälle (Goldschmidt) 1824*. — Sn aus Eisen-Zinn-Legierungen (Robertson & Bense) 1872*.

Redukt. sulfidischer Erze durch Elektrolyse (Townsend) 118*. — Savelsbergische Bleiverhüttungsmethode (Hofmann etc.) 644. — Anodenschlamm der elektrolyt. Bleiraffinierung (Betts) 1828*.

Zugutemachen kupferkieshaltiger Erze (Frölich) 112*. — Kupferbessemerirk. (Doeltz u. Graumann) 644. — Reines Cu u. Pb (Gathy) 1038*. — Elektrolyt. Gewinnung von Cu u. a. (Ferret-Liyod) 1040*. — Cu etc. aus kohlen-sauren oder oxydischen Erzen (Lance) 1878*. — Gewinnung von Cu aus seinen Erzen (Juman) 1874*. — Elektrolyt. Metallgewinnung aus ihren Erzen; Aufberei-t. der Kupferabfälle (Lafontaine) 1874*. —

Regenerierung des Elektrolyten bei der elektrolyt. Gewinnung von Cu aus alten Bronzen (Thierot, Mage dit Nonguiet) 1875*. — Reines Cu aus Cu-Lagg. (Juman) 1875*.

Darst. von Metallen, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, in einer N-Atmosphäre (Goldschmidt) 112*. — Schwefelfreie, Si- u. C-arme N-Schmelze (Soc. electro-metall. franç.) 1038*. — Ni aus Nickel-erzen oder gerösteten Lechen (The metals extraction lim.) 1823*. — Reinig. schwer schmelzbarer Metalle (Siemens & Halske) 1824*.

Homogene Körper aus Tantalmetall (Siemens & Halske) 1877*.

Veredeln v. Al-Legierungen durch Glühen u. Abschrecken (Zentralstelle für wissenschaftl.-techn. Unters.) 114*. — Lagermetall mit Sn u. Wo (Hannov. Ind.-Ges.) 1038*. — Kupferlegierung (Jacobsen) 1038*. — Elektrolyt. Gewinnung von Leichtmetalllegierungen etc. (Blackmore, Byrnes) 1039*. — Metallegierungen (Dannert) 1873*. — Veredelung v. Kupfer-Zink-Legierungen (Jacobsen) 1874*. — Legierung von W mit Cu-Zn-Sn (Wheatley) 1874*. — Metallegierung zum Ausgießen von Hohlgegenständen (Schumacher) 1874*.

Edle Metalle.

Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände (Chem. Fabr. v. Heyden) 1818*. — Amalgame zum Verspiegeln (Chem. Fabr. v. Heyden) 1819*. — Elektrolyt. Gewinnung von Ag u. Sn aus Erzen etc. (Luckow) 1039*.

Verflüchtigung des Goldes (Rose) 2091. Platinierte Kontaktkörper (Neumann) 1948*.

Verarbeitung der Metalle.

Raffinieren von Metallen durch metallisches Ca (Brandenburg u. Wiens) 1822*.

Überziehen von Metallgegenständen mit Metallen oder Legierungen (Hardenberg u. Beier) 118*.

Oxydieren u. Färben oder Emaillieren von Al-Gegenständen (Lang) 114*. 1877*. — Glänz. Metallüberzüge auf anderen Metallen (Classen) 1042*. — Überziehen von Metallen mit Ni-Cu-Legierungen (Hille & Müller) 1042*. — Niederschlagen von Sb auf Fe etc. (The sherardizing synd. lim.) 1043*. — Ätzen von Metall (Albert) 1048*. — Verbind. verzinkter Eisenteile (Dohrmann) 1132*. — Unreine Nickelplattierungen (Calhane u. Gammage) 1762. — Entsilbern etc. von Waren durch Behandlung als

Anoden (Harbeck) 1875*. — Färben von Cu (Hävisch) 1877*.

Zuckerfabrikation.

Rückführ. der Diffusionswässer in d. Diffusion (Claassen) 105. 1943. — Verwend. von Melassen (Lattansi) 106. — Ausscheidungen aus Dampfkesseln d. Zuckerfabrikbetriebes (Salich) 197. — Saturation von Zuckersaft (Pagnies) 200*. — Brixbest. v. Zuckersäften (Hasewinkel) 432. — In Zuckerfabriken gebräuchl. Betriebstabellen (Cufin) 496. — Gewinnung des Diffusionsaftes mittels Pressen (v. Hyross) 645. — Wie variieren Brix u. wirkliche Reinheit von Prodd. mit gleicher scheinbarer Reinheit mit Rücksicht auf das organ. Verhältnis? (Pellet) 645. — Rübensamenknäule (Fallada) 750. — Saftgewinnungsverf. (Strohmer u. Fallada) 750. — Ausscheidungen in Dampfkesseln der Zuckerfabriken (Claassen) 751. — Saftreinigungsverf. (Strohmer) 751. — Einflußlosigkeit von Änderungen in der Auslaugung auf Reinheit d. Diffusionsäfte (Pellet) 951. — Ultramarin; blauer Zucker (Pellet) 951. — Zunahme der Alkalität in saturierten Säften (Weisberg) 951. 1196. — Zuckerabscheidung mit Gips (Kassner) 1026. — Reinigung v. heißgemacht. Zuckerrohssaft (Statzer) 1199*. — Rohrzucker u. Rübensucker, Produktion von Zuckerrohr u. Zuckerrübe (Strohmer) 1275; (v. Lippmann) 1275. — Gebrauch von Hydrosulfiten (Dutilloy) 1560. — Behandl. v. Zuckersäften u. Melassen mit Calcium-Aluminatsilicaten (Claassen) 1664. — Kristallisationsator (Melcher) 1884*. — Klären u. Entfärben mit Bleizucker u. Chlorkalk (Zamaron u. Gongora) 1948. — Zuckerverlust dem Verhältnis organ. Substanz: Asche entsprechend (Pellet) 1994.

Alkoholhaltige Zuckermasse (Riebe) 1878*.

Kohlehydrate.

Verf., Stärke in k. W. quellfähig zu machen (The Arabol Manufacturing Co.) 200*. — Stärke u. Kleber aus Weizenmehl (Klopfer) 1884*.

Acetylverbh. aus Cellulose, mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose (Badiache) 865*. — Acetylverb. d. Cellulose (Farbenfabriken) 654*. — Aufgabe des Ätznatronverf. in der Erzeugung des Holzzellstoffs (de Cew) 1027. — Sulficellulose aus Holz (Eichmann) 1185*. — Nutzbare Bestandteile aus d. Abwässern von Papierfabriken etc. (Faust) 1879*.

— Zellstoff aus zerkleinertem Holz etc. (Kittae) 1879*. — Zerkleinerung v. Nitrocellulose (Voigt) 1881*.

Produkte der Gärung.

Gärungsgewerbe (Mohr) 645. — Anwend. natürl. CO₂ (Schleicher) 1994.

Hefeextrakte (Wiebold) 951.

Fermentative oder chem. Säuerung in der Brennerei (Bauer) 496. — Hefe zum Vergären von Brennereimaichen mit Milchsäure u. einer flücht. Fettsäure (Nitritfabrik Cöpenick) 563*. — Denaturierungsmittel für Spiritus aus Rückständen der Dest. von Holz (Ljubimow u. Engel) 563*. — Infektionsarten u. -quellen in Kartoffelbrennereien (Henneberg u. Ellrodt) 751. — Spiritus- u. Preßhefefabrikation (Heinzelmann) 1275. — Volumen- u. Gradänderung v. Branntweinen während d. Alterns (Mathieu) 1561. — Spiritus u. Spirituspräparate (Rüdiger) 1814. — Lactoformol in der Brennerei (Gimel u. Pique) 1948. — Vergärung v. Melasse- u. Zuckerrübensäften (Lévy) 1994.

Einw. von Eisensalzen auf Würze u. Bier (Schjerning) 497. — Schwagersche Keimtrommel (Bergdolt) 497. — Bierbereitung (Zimmer) 563*. — Gallertfiltration in d. Brauerei (Emelander) 1561. — Ausnutzung d. Hopfenbitterstoffe beim Hopfenkochen (Wenglein) 1994. — Behandl. der zur Malzbereit. bestimmten Getreidekörner (Somló) 1198*.

Vergleichende Verss. über Wein- u. Mostfiltration (Lopriore) 497. — Weinsteinhalt. Nebenprodd. der Weinbereitung (Carles) 498. — Unvergorene, eingedickte Traubenmoste etc. (Sarason) 1945*. — Weinkrankheiten (Laborde) 1995. — H₂S-Geschmack in Weinen (Mathieu) 1995.

Essig aus Kieffer Birnen (Gore) 751. — Ausbeuteberechnung bei der Essigfabrikation (Frings) 952; (Benz) 952. — Schnellessigfabrikat (Rothenbach) 1864. — Gewinnung von Essigsäure (Steinmetz) 1714. — Essigdarst. nach dem Orleansverf. (Dechert) 1946*.

Nutzbarmachung des N der Brennereischlempen (Efront) 952.

Fette und Wachs.

Das Unverseifbare im Chrysalidenöl (Lewkowitsch) 106. — Leinölersatz (Wilkening) 107*. — Kochen von trocknenden Ölen unter Luftabschluß (Leppert etc.) 107*.

— Extraktion von Fetten aus Gemischen mit Seifen, Salzen, Oxyden etc. (Breda) 109*. — Abscheid. von Paraffin aus Ölen (Porges u. Neumann) 109*. — Fullers Erde (Parsons) 864. — Fette u. Öle (Herbig) 498. — Fettindustrie, Seifen u. Kerzenfabrikation (Bornemann) 752. — Elektr. leitende Öle u. Fette (Nordd. Wollkammerei u. Kammgarnspinnerei) 761*. — Türkischtöle und Seifenpräparate (Erban u. Mebus) 953. — Fette u. Naphthaprodukt. (Ulzer und Pastrovich) 953. — Seifenlauge v. der Raffination des Baumwollsaamenöls (Wesson) 1027. — Veredelung von Cocosnußfett (Sachs) 1197. — Oxydationsprozeß der pflanzlichen Öle (Fokin) 1365. — Fettmischungen (Liefschütz) 1765*. — Protoplasma aus Ricinussamen (Nicoloux) 1766*. — Spaltung v. Fettsäureestern in Fettsäuren u. Alkohole (Vereinigte Chem. Werke) 1766*. — Emulsionen aus Fettstoffen (Siemsen) 1765*. — Reinsuchtsystem in der Buttereier (Weigmann) 1995. — Quantität der Ölsubstanz in Olivenkuchen (Passerini) 2091. — Fette u. fette Öle (Bornemann) 2091. — Milch für Margarine (Zoffmann) 1197.

Oxygen (Marx) 645. — Helle Fettsäuren (Lach) 645. — Neutrale Seifen (Horn) 870*. — Gewinnung von Glycerin aus Seifenlauge (Hinkley) 1028. — Konstitution der Seifen (Lewkowitsch) 1128. — Zus. der in der Kernseifenfabrikation gebrauchten Materialien; Einfl. d. Fettkomposition auf die prakt. Nutzwirkung der Seife (Sachs) 1468. — Seife aus Natriumperoxyd (Beltzer) 1871. — Wrkg. der Hydroxytionen bei der Seifenfabrikation (Robland) 1872. — Salzwkkg. bei der Seifenfabrikation (Fischer, Ernst) 1872. — Kernseifensiedeprozess (Goldschmidt) 2901. — In Benzin l. Schmieröle (Holde) 1765*. — Alkalisuperoxydpatrone (Haase) 1946*.

Organische Präparate.

Extrakt. von aromat. Aminoverbb. aus eisen- und eisenoxydhaltigen Reduktionsmassen (Chem. Fabrik Grünau) 496*. — Neutralbleibendes Präparat aus Acetyltetrachlorid (Salzbergwerk Neustaßfurt) 499*. — Kondensationsprod. aus Formaldehyd u. Holzster (Chem. Fabr. auf Aktien) 867*. 958*. — Labindustrie (Grognot) 858. — Brompräparate (Farbenfabriken) 1130*. — Trocknes, fast geruchloses Prod. aus Holz-

teer (Chem. Fabr. auf Akt. vorm. Schering) 1367*. — Prod. aus der techn. Gewinnung von Benzoesäure aus Steinkohlenteer (Goldschmiedt) 1943.

Pharmazeutische Präparate.

Wasserlös., arsensaures Fe in kolloidaler Form enthaltende Präparate (Kalle & Co.) 499*. — Chem.-pharmaz. Industrie (Lüders) 958.

Desinfektion.

Reinigen von Staubluft und Gasen (Bartelmess) 1276*. — Desinfizierende Seifen mit Paraformaldehyd (Berliner) 1766*.

Nahrungs- und Futtermittel.

Konservierungsmasse für Nahrungsmittel (Mráz) 114*. — Konservierung von frischem Eigelb (Keller) 114*. — Nahrungs- und Genußmittel aus Lagg. von Bluteiweißstoffen (Hendriksson) 115*. — Kunstbutter oder dergl. (Homogenisiermaschinen, Schröder, Berberich & Co.) 1134*.

Malzmilchpräparat (Felix) 1048*. — Proteinstoffe aus Kakaochalen (Cracau) 1879*. — Koagulation der Eiweißstoffe des Blutes (Feldheim) 1879*.

Färberei.

Adsorption der Farbstoffe durch Kohle u. Fasern (Freundlich u. Losev) 274. — Entfärbungsgeschwindigkeit wss. Farbstofflagg. durch Salze unter dem Einfluß dem Lichtes (Bargellini u. Miel) 498. — Fixierung von Farbstoffen durch mineralische Substanzen (Pelet u. Grand) 1028. — Einw. von Farbstofflagg. auf Hitzeoagulation von Eiweißlagg. (Aron) 1197. — Einfluß von Salzen auf den Färbungsvorgang (Pelet u. Grand) 1365. — Türkischrotöle u. Seifenpräparate aus verschiedenen Fettstoffen für die Färberei (Erban u. Mebus) 1664. 2092. — Entfärbung gefärbter Fll. durch verschiedene Kohlen (Glassner u. Suida) 1995.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Bedeutung der Struktur der Baumwollfaser für die Bleicherei, Mercerisation u. Färberei (Haller) 958. — Nieder-

schlagen von Chromoxyd auf Fasern (Lunge u. Escalles) 1199*. — Ätzen von Azofarbböden mit Aldehyd- oder Ketonverb. von Hydrosulfiten u. Sulfoxylaten (Farbwerke) 1200*. — Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen (Ribbert) 1200*. — Chem. Reinigung, ihre hygienische Bedeutung (Seyda) 1664. — Färbereiprozeß u. Längenkontraktion des Seidenfadens (Heermann) 1665.

Färben, Appretieren, Drucken.

Erzielung eigenartiger Farbwirkg. (Farbwerke) 107*. — Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. (Farbwerke) 563*. — Abziehen von Farbstoffen auf gefärbte Textilfasern (Badische) 563*. — Färben von Haaren (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 564*. — Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfit ätzbaren Färbungen (Ribbert) 564*. — Licht- u. walkechte blaue, bezw. blauschwarze Färbungen auf Wolle (Badische) 564*. 1200*. — Rote Färbung auf der Faser (Kalle & Co.) 564*. — Schwarzfärben tierischer Fasern (Feurstein) 564*. — Drucken mit Schwefelfarbstoffen (Chem. Fabriken Weilerter Meer) 565*. — Weiß- und Buntätzeffekte auf α -Naphthylaminbordeaux (Sänder) 565*. — Ätzen gefärbter Böden (Badische) 565*. — Ätzen mittels Hydrosulfiten (Badische) 566*. — Ätzen von gefärbten Textilfasern (Badische) 566*. — Färbeprozess (Hübner) 752. — Temp. beim Färben u. Beständigkeit der Färbung (Dreaper u. Wilson) 858. — Rolle des Anthrachinons beim Ätzen von α -Naphthylaminbordeaux mit Rongalit (Planovsky) 954. — Färben von Baumwolle in Halbwolle mit Schwefelfarbstoffen (Farbwerke) 1199*; von Haaren, Pelzen etc. (Akt.-Ges. f. Anilinf.) 1199*; von tier. Fasern mit Sulfinfarbstoffen (Cassella & Co.) 1199*. — Schwarzfärben von Chromleder (Epstein) 1946*. — Durchfärben von dichten Geweben etc. (Kapff) 1946*. — Fixierung von basischen Farbstoffen mit komplexen Metallcyaniden (Haller) 2091.

Farbstoffe, künstliche.

In W., Fetten u. Ölen lösliche Salze von Farbbasen (Farbwerke) 107*. — Farbstoffe (Schwalbe) 645; (Wahl) 645. 1814; (Lehmann) 758; (Reverdin) 753. — Rote Küpenfarbstoffe (Badische) 767*. — Leukokörper der Indophenolreihe (Akt.-

Ges. für Anilin-Fabr.) 859*. — Blaue bis grünlichblaue Farbstoffe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 864*. — Farbstoffe der Safraninreihe (Kehrmann) 864*. — Blauer Küpenfarbstoff (Badische) 866*. — Roter Farbstoff (Kalle & Co.) 867*. — Wasserlös. roter Farbstoff (Kalle & Co.) 867*. — Brauner Farbstoff (Badische) 1669*. — Küpenfarbstoffe (Badische) 1670*. — Roter Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 1719*. 2095*. — Rotviolette bis blaue Küpenfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 2094*. 2095*. 2096*.

Monoazofarbstoffe. o-Oxymonoazofarbstoffe (Farbwerke) 764*. 1571*; (Anilinfarb.-u. Extraktfabr. vorm. Geigy) 764*. — Herst. unl. Azofarbstoffe auf der Faser (Blumer) 1199*. — Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1569*. — Gelbe basische Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1570*. — Nachchromierbare o-Oxymonoazofarbstoffe (Cassella & Co.) 1570*. — Azofarbstoffe (Sulzberger) 1668*. — Nachchromierbare Monoazofarbstoffe (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 2006*; (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 2006*. — Die Carbonylgruppe enthaltende Azofarbstoffe (Lange) 2007*. — Die Cyangruppe enthaltende Azofarbstoffe (Lange) 2007*. — Nachchromierbare Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe (Badische) 2008*.

Polyazofarbstoffe. Polyazofarbstoffe (Cassella & Co.) 1570*.

Oxyazofarbstoffe. Beizenfärbende o-Oxymonoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1133*. — Nachchromierbare o-Oxyazofarbstoffe (Kalle & Co.) 1570*. 2008*.

Schwefelfarbstoffe. Darst. von S-haltigen Farbstoffen (Badische) 867*. — Thioindigoschwarz R (Wirther) 1665. — Baumwolle direkt schwarzfärbender Schwefelfarbstoff (Kalle & Co.) 1670*. — Grüne Schwefelfarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 1718*. — Schwefelfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikat.) 2011*. — Schwefelhaltige Küpenfarbstoffe (Badische) 2012*.

Well- und Baumwollfarbstoffe.

Blaue Wollfarbstoffe (Cassella & Co.) 865*. 866*. — Wolle blau färbende Sulfosäuren der Safraninreihe (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 1716*. — Roter Baumwollfarbstoff (Farbenfabriken) 2009*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Schwarze Farbe (Lerman etc.) 867*. — Farbrechtes blauschwarzes Eisenoxyduloxyd (Wülfing) 868*. — Lithoponähnliche

weiße Farbe (Brunet) 868*. — Anstrichmasse (Brunstein) 869*. — Klebemittel aus Tangaure (Soc. Franç. la Norgine) 869*. — Orangefarbene Farblacke (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 869*. — Ölfarbe (Hérissou) 869*. — Erhaltung von histor. Gebäuden u. Fresken (Church) 1365. — Bleiweißfabrikation (Salmony) 1561. — Umwandlung von Harzen in schellackähnliche Prodd. (Elkeles u. Klie) 1730*. — Lacke u. Firnisse (Bottler) 1996. — Leim. Bleichen v. Leim (Badische) 1764*. — Tinte. Giftfreie Tinte (Beyer) 645.

Photographie.

Überführung von Silberbildern in Bilder aus höheren Oxyden des Mn; Tonen von Silberbildern (Neue Photograph. Gesellsch.) 115*. — Überführung von Bildern aus Kobaltoxydverb. in Bilder aus Manganoxydverb. (Neue Photograph. Gesellsch.) 115*. — Anwendung von KMnO_4 zur Entfernung von Natriosulfat in der Photographie (Granger) 275. — Entw. bei Tageslicht (Szilard) 483. — Photographie (Granger) 645; in Farben (Granger) 1872. — Kornlose Platte für Lippmann-Photographie (Lehmann) 954. — Katatypie (Neue Phot. Gesellsch.) 1185*. — Einw. der Terpentinöldämpfe auf photograph. Platten (Cingowatow) 1463. — Farbenphotographie mit Autochromplatten (Hauerrisser) 1562. — Ausnutzungsgrenzen der Fixierbäder (Lumière etc.) 1865. — Platinonbad (Michel) 1879*. — Silberphosphatemulsion (Schwartz) 1880*. — Photographische Beleuchtung (Benk) 1955*. — Umwandlung von Silberbildern in reine Farbstoffbilder (Traube) 1955*. — siehe auch: Photochemie S. V.

Harze und ätherische Öle.

Entfernung der schlecht riechenden Bestandteile aus Kienölen (Hesse) 108*. — Reinigen von Kienöl (Kaa) 109*. — Darst. von Kautschukwaren aus Legg. (Axelrod) 111*. — Regenerieren von Gummiabfällen (Neilson) 112*. — Verwertung von Kautschukabfällen (Reid) 754. — Gewinnung des Kautschuks von Manhiot Glaziovii (Zimmermann) 1128. — Vulkanisationsgeschwindigkeit, Reißfestigkeit u. Oxydation verschied. Kautschuksorten bei verschied. Atmosphärendruck (Ditmar) 1128. — Kautschukgewinnung; Koagulationsmittel Coallatex (Zimmermann) 1562. — Vulkanisationsvers. mit Plantagenkautschuk (Beadle u. Stevens) 1665. — Regenerierter Kaut-

schuk für hygien. Artikel (Ditmar) 1866.
 — Trocknen von Kautschuk etc. (Bubenheim) 1819*. — Grasgummi etc. (Bourdes) 1819*. — Reinigen von Rohkautschuk (Grätz) 1821*. — Regenerieren von Kautschuk (Zühl & Eisemann) 1821*. — Kautschuk, Guttapercha und Balata (Sandmann) 1822*.
 Camphersynthesen (Pond) 106. — Reinigung von natürl. Campher (Drobbeg) 106. — Künstl. Wohlgerüche (Schimmel & Co.) 108*. — Riechstoffe (Jeancard u. Satie) 754.

Faserstoffe.

Imprägnieren mit Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. Gerbsäure (Gruschwitz) 1036*. — Tetrapol (Krüger) 1866.
 Absorption von W durch Baumwolle u. Wolle (Travers) 571.
 An O gebundener S in der Wolle (Rai-kow) 754.
 Veredeln beschwerter Seide (Heller) 1866.
 Aufschließen der Jutfaser (Schieffner) 1035*.
 Normalpapiere (Herrberg) 858. — Reinigung von Sulfitablage (Kumpfmiller) 960*. — Pentosen, Pentosane u. Bezieh. zur Papierindustrie (Tollens) 1028. — Fasersubstanzen und Papierfabrikation (Richmond) 1128. — Chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere (Bartsch) 1129. — Verminderung der Länge d. Baumwoll- u. Leinenfasern bei der Herst. v. Papier (Beadle u. Stevens) 1568.
 Textilfaserstoffe (Massot) 1866.

Künstliche Massen.

Bildhauerton (Van den Driessen Mareeuw) 1028. — Masse aus gepulvertem Magnesiumsilicat (Horn) 1037*. — Plastisches Prod. (Cathelineau u. Fleury) 1087*. 1819*. — Vervielfältigungsmasse aus Porzellanerde u. Glycerin (Weill) 1565*. — Geformte Celluloseverbb. (Lederer) 1815*. — Isoliermasse und Imprägniermittel (Meyer-Zimmerli) 1820*. — Bearbeitung von Klebverbb. mit Formaldehyd (Sarsan) 1820*. — Plastische Masse aus koaguliertem Blut (Pfüger) 1820*. — Plastische Massen aus Celluloseanthogenat (Soc. franç. de la viscosc) 1821*. — Hornartige Substanzen (Lederer) 1822*. — Gummiersalz (Köster) 1822*. — Plastische Massen (Levett u. Findeisen) 1880*.

Celluloid.

Techn. Verwendung v. Campher (Schupphaus) 106. — Verarbeitung von Celluloidabfällen etc. (Gérard etc.) 1037*. — Celluloidartige Massen (Bastler & Co.)

1037*; (Rhein. Gummi- u. Celluloid-Fabrik) 1821*.
 Holzersatzmasse (Schnell etc.) 1820*.

Künstliche Seide.

Viscoselagg. (Vereinigte Kunstseide-Fabriken) 1034*. — Wiedergewinnung von Kupferoxyd bei der Darst. künstl. Gespinnstfaser (Soc. gén. de la Soie artif. Linkmeyer) 1034*. — Künstl. Seide u. Haare aus Casein (Todtenhaupt) 1034*. — Kupferoxydammoniak für künstliche Seide (Lecoeur) 1035*. — Hornartige, plastische Massen aus Keratinsubstanzen (Hofmeier) 1036*. — Kunstseide (Leiderdorf) 1865; (Beltzer) 1872. — Kunstseidenindustrie (Massot) 1866. — Gereinigte Viscoselagg. (Soc. franç. de la viscosc) 1814*. — Künstl. Seide aus Kupferoxydammoniaklagg. (Crumière) 1814*. — Fäden aus einer Lag. von Cellulose in Kupferoxydammoniak (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken) 1815*; (Farbwerke) 1184*. — Roßhaarähnl. Prod. (Henckel von Donnersmarck) 1815*.
 Herst. von Fäden aus Abfällen v. Kunstfäden (Vereinigte Kunstseidefabriken) 110*. — Ammoniakal. Kupferoxydcelluloselagg. für künstl. Fäden-Fabr. (Soc. gén. de la Soie artif. Linkmeyer) 1034*. 1768*. — Künstl. Hanfbast (Vereinigte Kunstseide-Fabr.) 1035*. — Künstl. glänzende Fäden (Soc. gén. de la Soie artif. Linkmeyer) 1035*. — Roßhaarartige Fäden oder Films (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G.) 1767*. 1768*. — Celluloseprodd. aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose (Hanauer Kunstseidefabrik) 1768*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Verkohlung v. Holzspänen, Holzägemehl etc. (Orljavaer Chem. Fabrik etc.) 760*.
 Aufschließen u. Bleichen von Torffasern (John u. Wollheim) 110*. — Wasserstoff der Kohle (Parr) 864. — Briketts aus stückigen oder pulverigen Stoffen (Weiß) 646*. — Brikettierung v. Kohle, Torf, Moorerde (Buss u. Fobr) 647*. — Amerikan. Kohlen (Bement) 858. — Verkokung von Durhamkoks-kohle und die Verteilung v. N u. S (Short) 1028. — Gasverhältnisse bei der Holzverkohlung (Juon) 1468.
 Gewinnung u. Erzeugung von Torf zu Heizzwecken etc. (Frank) 1944.
 Dest. v. Masut (Wielezynski) 197. — Erdölindustrie (Kissling) 438. — Borneo-petroleum (Jones u. Wootton) 1029. —

Fraktion. Dest. v. Erdölen (Hugle) 1765*.
 — Opt.-akt. Petroleum aus Glyceriden (Lewkowitsch) 1814. — Festes Petroleum mittels Magnesia (Börlin-Seiler) 1947*.
 Gewinn. der Nebenprodd. aus Gasen der trocknen Dest. etc. (Koppers) 110*. — Entleerung der h. Gase der trocknen Dest. (Brunck) 110*. — Verdichtetes NH_3 -W. durch Dest. mit direkter Feuerung ohne Kalk etc. (Tiel) 1996. — Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schwelgasen (Meyer) 2005*.
 Entfernung von H_2S aus Gasgemischen (Gewerkschaft Messel) 109*. — Gas u. Koks aus der Abfalle der Sulfitecellulosefabrikation (Trainer) 109*. — Unters. über die Bldg. v. blauem Salz (Bailey) 864. — Entfernen des Naphthalins aus dem Leuchtgas (Pannertz) 784. — Dest.-App. für NH_3 -Wasser mit als Rührer ausgebildeten Eintauchglocken (Adriaanse) 757*. — Gasbereitung durch Dest. von Kohle in stehenden Retorten (Hempel) 870*. — Abscheidung v. Cyan etc. aus Gasgemischen (von der Forst) 958*. — Verf., Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen etc. mit Mg-Salzsäure auszuwaschen (Feld) 959*. — Waschen v. Gasen (Ott) 959*. — Reines, konz. NH_3 -Wasser aus Gaswasser (Chur) 1284*. — Gewinnung v. l. Ferrocyanverbb. (Petri) 1285*. — Permanentes Leuchtgas (Dibdin u. Wolterreck) 1767*.
 Gelöstes Acetylen (Kuchel) 107.
 Erhöhung des Methangehalts in solchen Gasgemischen, welche CO etc. enthalten (Elworth u. Williamson) 870*. — Wassergas (Dicke) 1197; (Strache) 1768.
 Messen u. Prüfen v. Generatorgas (Threlfall) 864. — Braunkohlengeneratorgas etc. (Deutsche Kontin.-Gasges. u. Bueb) 959*.
 Kohlenfaden- u. Osmiumlampen (Berninger u. Schuster) 433. — Aus Wo oder Mo bestehende Glühfäden (Wolframlampen-A.-G.) 761*. — Glühkörper aus einer Mischung von Wo-Verbb. und Leitern zweiter Klasse (Konsortium für elektrochem. Industrie u. Nernst) 761*. — Metalladerkohle (Gebr. Siemens & Co.) 762*. — Mit metallischem Wo oder Mo überzogene Kohle- oder Metallfäden (Wolframlampen-A.-G.) 762*. — Aus Wo od. Mo etc. bestehende Glühkörper (Wolframlampen-A.-G.) 762*. — Metallische Leuchtkörper für elektr. Glühlampen (Deutsche Gasglühlicht-A.-G.) 762*. — Leuchtkörper für elektr. Glühlampen aus Os-Ir (Deutsche Gasglühlicht-A.-G.) 762*. — Glühkörper für vorzugsweise

mit Wechselstrom gespeiste, im Vakuum oder in indifferenten Gasen brennende elektr. Lampen (Konsortium für elektrochem. Industrie) 763*. — Vakuummetallampflampe (Heraeus) 763*. — Strahlung der Glühstrümpfe (Foix) 1198. — Glühkörper mittels H_2O , (Albrecht) 1198*. — Peptisation der koagulierten Kolloide der Elemente Cr, Mo etc. (Kuzel) 1276*. — Leuchtgasfernleitung (Fliegner) 1866. — Hängendes und aufrecht stehendes Gasglühlicht (Krüß) 1468. — Tantalampfe (von Bolton u. Feuerlein) 1464. — Fäden für elektr. Glühlampen aus Metallen (Lux) 1568*. — Erzeugung roter Strahlen mit Hg-Dampflampen (Boas) 1568*. — Leitfähigkeit v. Carbiden; Vorstufen der Metallfadenglühlampen (Böhm) 1714. — Verbrennung bei hängendem Gasglühlicht (Bunte) 2092.
 Leicht entzündliches Heizmittel aus Metall u. O- oder S-Trägern (Benk) 846*. — Elektr. Heizvorrichtung (Kryptogengesellschaft) 763*. — Heizung u. Beleuchtung (Bertelsmann) 1029. — Elektr. Widerstandskörper aus Si- od. B-Carbid oder Si (Bölling) 1182*. — Körper aus Si oder Borcarbid (Bölling) 1186*, 1187*. — Heizmittel (Benk) 1200*. — Briketts (Tavernier) 1276*. — Elektr. Heizkörper (Birly u. Szanka) 1569*. — Verbrennungsprozeß in der Feuerbüchse einer Lokomotive (Brislee) 2098.
 Sprengstoffe, Zündwaren.
 Explosionen.
 Entw. von NO_2 bei der Zers. von Schießbaumwolle (Robertson und Napper) 95. — Gelatinierung v. Nitroglycerin (Bichel) 115*. — Rauchschwaches Pulver (Schönepfug) 116*. — Erhöhung der Plastizität von Nitroglycerinsprengstoffen mit 80 bis 40% gelatiniertem Nitroglycerin (Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co.) 199*. — Abscheidung d. Nitroglycerins (The eastern dynamite company) 199*. — Explosionskonstanten von Cordit u. Corditgemischen (Robertson) 754. — Explosion von Corditmischungen (Mansell) 858. — Äther- u. CS_2 -Explosionen (Richter) 954. 1866. — Zers. der nassen Schießbaumwolle (Thomas) 955. — Sprengöl (Evers) 1185*. — Nitroglycerinsprengstoffe (Deutsche Sprengstoff-A.-G.) 1186*. — Chlorat- u. Perchloratsprengstoffe (Castropor Sicherheitsprengstoff-A.-G.) 1186*. — Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper (Bichel) 1186*. — Sicherheitsprengstoff (Spreng-

stoffwerke Glückauf) 1136*. — Äther- und CN_2 -Explosionen (de Haën, Chem. Fabrik „List“) 1666. — Kohlenbrände (Pohmer) 1763. — Zünd- u. Reibmassen für Zündhölzer (Stange) 1880*. — Gekörnte Chloratsprengstoffe (v. Schleinitz) 1880*. — Wrkg. der Initialzündung bei Sprengstoffen (Köhler u. Matter) 1997. — Wirksamkeit von Gasexplosionen (Gill u. Haynes) 2093.

Leder und Gerberei.

Naphtrole als Gerbstoffkomponenten; Naphtholleder (Weinschenk) 197. — Gerbmateriellen; Mineralgerbung (Garelli) 197. — Chemismus d. Lederbildung

(Nierenstein) 433. — Lederbereitung (Kopecky) 955. — Gerben von Häuten u. Fellen (Weinschenk) 960*. — Lederbildung (Fahrion) 1129. — Valoneaextrakt (Paessler) 1366. — Säure in der Lederfärberei (Lamb, M. C. u. J. W.) 1763. — Entsäuerung d. Chromleders (Kauschke) 1763. — Gerben von Häuten u. Fellen mittels Chromsalze (Boehringer Sohn) 1767*. — Gerberei (Paessler) 2093. Entkalken v. Häuten (Weinschenk) 110*. — Kontrolle des Weichprozesses von Häuten u. Fellen (Kopecky) 646.

Verschiedenes.

Linoleum (Limmer) 1029. — Reinigung d. Shakespearedenkmals (Schmidt) 1464.

Patente.

Seite 107. 198. 276. 365. 434. 498. 562. 646. 754. 859. 956. 1030. 1129. 1198. 1276. 1367. 1464. 1563. 1667. 1716. 1764. 1814. 1872. 1945. 1997. 2094.

Bibliographie.

Seite 368. 436. 500. 566. 768. 871. 1139. 1237. 1571. 1671. 1956. 2012. 2096.

Nr. 1.
S. 1—116.

Chemisches Zentralblatt.

1907. Bd. II
3. Juli.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertz. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEDMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Göckel (H.), Becherglas mit Glasstopfen 1.
Burkhardt, Intensiv- und Kontrollkühler 1.
Bauer (H.) und Mauz (A.), Tiegelzange 1.
Baker (W. C.), Aufsammlung v. verspritztem Quecksilber 1.
Dettloff (A.), Wasserstrahlpumpe 1.
Flemming (W.), Dreiweghahn mit Steig- und Umbüllungsrohr für Büretten und Pipetten 1.
Beutell (A.) Quecksilberluftpumpe 2.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Mills (J. E.), Molekularattraktion 3.
Pellat (H.), Elektr. Ladung eines monovalenten Ions. Durchmesser eines Atoms 3. — Mehrvalente Atome 4.
Wigand (A.), Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit 4.
Ruer (R.), Schmelzkurven in binären Systemen 4.
Zahmen (R.) u. v. Vegesack (A.), Thermische Analyse von Dreistoffsystemen 5.

Brauner (B.), Atomgewichtsfagen 6.
Wald (F.), Atomgewichtsfagen 7.
Jones (H. C.) u. Vrazey (W. R.), Erklärung des Anwachsens der Viscosität beim Vermischen von W. u. A.; negative Viscositätskoeffizienten von Salzen und was. Legg. 7.
Freundlich (H.), Kolloidfällung und Adsorption 7.
Reiss (E.), Elektr. Reizung mit Wechselströmen 8.
Van Laar (J. J.), Löslichkeit von Elektrolyten 8.
Hildebrand (J. H.), Elektrolyt. Best. von Anionen 8.
Gehrecke (E.) u. Reichenheim (O.), Anodenstrahlen 9.
Lenz (W.), Lichtfilter 9.
Gruner (P.), Radioaktive Zers. der Materie 9.
de Kowalski (J.), Elektronentheorie und Theorie der Phosphoreszenz 9.
Rosanoff (M. A.), Opt. Superposition 9.
Patterson (Th. St.) und Kaye (J.), Opt. Superposition 9.
Adams (J. M.), Spektrum der Röntgenstrahlen

aus einer Spektrallröhre; selektive Absorption der Röntgenstrahlen in Metallen 10.
 Nordmeyer (P.) und Bernoulli (A. L.), Spez. Wärmen zwischen -185° u. $+20^{\circ}$ 10.
 Foote (H. W.) u. Levy (L. H.), Molekularzustand von Salzen, die in geschm. Salzen gelöst sind 10.

Anorganische Chemie.

Beaulard (F.), Dielektrizitätskonstanten von Eis und W. bei ca. 0° 11.
 Holt (A.), Zers. von Wasserdampf an h. Pt 11.
 Paternò (E.) u. Mazzucchelli (A.), Blaue Farbe des S und einiger seiner Verbb. 11.
 Carson (Ch. M.), Formen des fl. S als dynamische Isomere 13.
 Maro (R.), Verh. des Se gegen Licht und Temperatur 13.
 Goldschmidt (G.), Darst. wasserfreier HF 14.
 Haber (F.) u. Le Rossignol (R.), Ammoniakgleichgewicht 14.
 Franck (J.) u. Pohl (R.), Ionenbeweglichkeit in He 15.
 Grüneisen (E.), Elastische Konstanten der Metalle bei kleinen Deformationen 15.
 Williams (W. E.), Einfl. von Zug auf die elektr. Leitföh. von Metallen 15.
 Moissan (H.), Ammonium 16.
 Rengade (E.) Alkalioxyde 16. — Höhere Oxyde des Rubidiums 17.
 Bürgel (C.), Elektrolyt. Gewinn. des Ca 17.
 Ditz (H.), Chlorkalk 18.
 D'Ans (J.), Saures Calciumnatriumsulfat 18.
 Kahn (M.), Bildungstemperatur des Strontium- und Bariumcarbids 18.
 Lebeau (P.), Redukt. der Magnesia durch Kohle 19.
 Houdard (M.), Aluminiumsulfid und seine Verbb. mit Mangan- und Eisensulfid 19.
 Binet du Jassonneix, Abart des Chroms 19.
 Weinland (R. F.) u. Fiederer (M.), Verbb. des fünfwert. Cr 20.
 Hauser (O.), 2:1-Ferroferrioxyd 20.
 Rinne (F.) u. Boeke (H. E.), Modifikationsänderung des Schwefeleisens 20.
 Blanc (G. A.), Zerfallskonstante des Radiums 21.
 Werner (A.), Berl (E.), Zinggeler (E.) u. Jantsch (G.), Dodekaaminhexoltetrakobaltisalze und Hexaäthylendiamminhexoltetrakobaltisalze 21.
 Ráy (Pr. Ch.), Mercurohyponitrit 23.
 Ráy (Pr. Ch.) und Gañguli (A. Ch.), Zers. des Mercur- u. des Silberhyponitrits durch Hitze 23.
 Dukelaki (M.), Löslichkeit von $HgCl_2$ in Lösungsmittelgemengen 23.
 Vigouroux (Ém.), Grenze der Silielierung des Cu 24.
 Greinacher (H.) u. Kernbaum (M.), Gasförm. Umwandlungsprod. des Poloniums 24.
 Defacqz (Ed.), Wolframsilicid 24.
 Chabrie (C.), Tantalexid 25.
 Lebeau (P.), Platinamalgam 25.
 Guertler (W.), Metallographie 26.
 Isaac (E.) und Tamman (G.), Legierungen des Eisens mit Zinn und Gold 26.
 Guillet (L.), Nickel-Zinn-Legierungen 27.
 — Kupferlegierungen 27.

Organische Chemie.

Vorländer (D.) u. Gahren (A.), Entstehung kristallinischer Fll. durch Mischen von Substanzen 27.
 Vorländer (D.), Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-fl. Zustand 28.
 Mayer (M.), Altmayer (V.) u. Henseling (F.), Methangleichgewicht 28.
 Meunier (L.) u. Desparmet (E.), Bkk. des Natriumamids 29.
 Meunier (J.), Entflammungsgrenzen der explosiven Gemische von Ätherdampf und Luft 29.
 Boudouard (O.) und Le Chatelier (H.), Entflammungsgrenze der Gemische v. Ätherdampf und Luft 29.
 Pope (W. J.) u. Peachy (St. J.), Trimethylplatinmethyldioxyd und seine Salze 30.
 Tingle (J. B.) u. Gorsline (E. E.), Einfluß von Lösungsmitteln bei der Claisenschen Kondens.; katalyt. Wirkung v. Äther und tert. Basen 30.
 Busch (M.) und Hobein (R.), Verh. von Organomagnesiumverbindungen geg. Oxime und deren O-Äther 31. — Triphenylhydrazin 32.
 Ditz (H.), Verh. von Naphthalin, Fluoren, Phenanthren etc. gegen Formaldehyd und konz. H_2SO_4 32.
 Delépine (M.), Äthylidenimin und Hexaäthylidentetramin 33.
 Bagard (P.), Darst. der acyclischen Aldehyde 33.
 Sommelet (M.), Umwandlung der Glycerin-Äther $R \cdot C(OH)(CH_2OR')_2$ in α -Alkylacroleine 35. — Synthese der α -Äthoxyketone 35. — Kondens. der Ketone und Ester mit Chlormethyläthern; Monoäther der primär-tertiären Glykole und der Diäther der 1,2,3-Triole 35.
 Bain (A. W.), Einw. von Äthylbromid und Propylenbromid auf die Dinatriumverb. des Diacetylacetons 35.
 Bouveault (L.) u. Locquin (R.), Kondens. der Natriumderivate der Acyloine der Fettreihe mit Essigestern 36.
 Sommelet (M.), Derivate der Glykolsäure 36.
 Wahl (A.), Isomere Dioximinobernsteinsäuren 36.
 Tschugajew (L.), Komplexe Verbb. organ. Imide; Biuretrk. 37.
 Moureu (Ch.) u. Lasennec (I.), Synthese von β -Ketonsäureamiden 37.
 Collie (J. N.) und Hilditch (Th. P.), Umagerung der Dehydracetaäure 38.
 von Braun (J.), Synthese von Aminosäuren aus cycl. Iminen 38.
 Fischer (E.) u. Koenigs (E.), Derivate der Asparaginsäure 40.
 Morse (H. N.), Fraser (J. C. W.) u. Holland (W. W.), Osmot. Druck v. Rohrsuckerlagg. bei ca. 0° 41.
 Fenton (H. J. H.), Redukt. von CO_2 zu Formaldehyd 42.
 Cross (Ch. F.), Bevan (E. J.) und Briggs (J. F.), Xanthogenester der Stärke 42.
 Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Diekte Hydrierung der Isocyanester 42.

Morrell (R. S.) u. Bellars (A. E.), Verbb. des Guanidins mit Zuckerarten 43.
 Caldwell (W.) und Werner (E. A.), Einw. der Hitze auf Jodbenzoldichlorid u. -derivate 43.
 Kipping (F. St.), dl-Benzylmethyläthylpropylallidion u. Spaltung seiner Sulfonderivate 43.
 Schaeffer (A.) und Murda (A.), p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole 45.
 Herzog (J.), Diphenylharnstoffchlorid als Reagens für Phenole 46.
 Tassilly (E.) u. Leroide (J.), Jodderivate der Methyläther des Brenzcatechins 46.
 Paal (C.) und Zahn (K.), 1,1-Diphenylglycerin 47.
 Franzen (H.) u. Zimmermann (F.), Einw. v. Nitriten u. Nitrosylchlorid auf Aldazine 47.
 Sommelet (M.), Aldehyde aus α -Glykoläthern 48.
 Oechser de Coninck, Oxybenzoate 48.
 Van Charante (J. M.), Salicylsäuresynthese 48.
 Nicola (F.), Einw. von Methylamin auf den Salicylsäure- und Äthylsalicylsäuremethyl-ester 49.
 Balbiano (L.), 1-Oxmethyl-p-phenyl-1,2-propylen-glykole 50.
 Tiffeneau und Daufresne, Dibromide der Allylphenoläther; Cyclopropanole 50.
 Müller (J.), Soyllit 51.
 Gutt (J.), Hexahydroaromatische Amine 51.
 Wallach (O.), Fleischer (K.), Evans (E.) u. Scheilack (E.), Carbonsäuren cyclischer K.-W-stoffe 52.
 Wallach (O.), Nitrite primärer Basen und Ringweiterung carbocyclischer Systeme 54.
 Enklaar (C. J.), Hydrierung nach Sabatier und Senderens 56.
 Tschitschibabin (A. E.), Phenylierte Derivate des p,p-Ditolyls 56.
 Gomberg (M.), Tautomerie in der Triphenylmethanreihe 57.
 Clarke (R. W. L.) u. Lapworth (A.), Ausdehnung der Benzolinsynthese 64.
 Irvine (J. C.) u. Moodie (A. M.), Redukt. des o- und p-Dimethoxybenzols 65.
 Homer (A.), Einw. v. $AlCl_3$ auf Naphthalin 66.
 Daly (R. A.), Oxydation von Naphthalin zu Phthalonsäure durch alkal. Permanganatlösung 67.
 Boswell (M. C.), Oxydation von β -Naphthochinon zu Phthalsäure 67.
 Atkinson (E. F. J.), Ingham (H.) und Thorpe (J. F.), B. von 1,3-Naphthylendiamin und seinen Derivaten aus o-Tolunitril 68.
 Caldwell (R. J.) und Courtault (St. L.), Hydrolyse des Amygdalins durch Säuren 69.
 — Mandelnitrilglucoside. Prulaurasin 69.
 Küster (W.), Hämopyrrol 70.
 Küster (W.) u. Fuchs (K.), Krystallisiertes Derivat des Hämins 70.
 Barrowliff (M.) u. Power (F. B.), Chaulmoogra säure und Hydnocarpus säure 71.
 Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Direkte Hydrierung v. Pyridin 73.
 Oddo (B.), Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen: o-methoxy Organomagnesiumverbb 73

Rabe (P.), Abkömmlinge des Cincholoipons 74.
 Rabe (P.) u. Ackermann (E.), Einwirkung von HNO_3 auf Cinchonin 74.
 Kehrman (F.), Gresly (W.) u. Sabo (C.), Chinoide Atomgruppierung in Oniumkörpern 75.

Lumière (A. u. L.) u. Seyewetz (A.), Unlöslichmachung der Gelatine durch Chinon 76.

Physiologische Chemie.

Rusby (H. H.), Campher 76.
 Klobb (T.) u. Bloch (A.), Phytosterol der Soja 77.

Vintilesco (J.), Mannit in Jasminen 77.
 Chodat (R.), Staub, Pasmanik (J.) und Neuhaus (F.), Oxydierende Enzyme 77.
 Drabble (E.) und Nierenstein (M.), Rolle der Phenole, der Gerbsäuren und der Oxybenzoesäuren bei der Korkbildung 79.

Charabot (E.) u. Laloue (G.), Wanderung der Riechstoffe 79.

Wagner (B.), Ursache der sauren Rk. des Harns 79.

Völitz (W.), Verwertung des Amidgemisches der Melasse durch Wiederkäuer 79.

Schmitz (R.), Ausscheidung des Chinins im Harn 80.

Müller (M.), Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers 80.

Lehmann (C.), Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers 80.

Heubner (W.), Vergiftung der Blutcapillaren 80.

Wohlwill (F.), Wirkungen der Metalle der Nickelgruppe 81.

Loeb (O.), Jodverteilung nach Einfuhr verschiedener Jodverbb. 81.

Lewin (L.), Verh. von Mesityloxyd u. Phoron im Tierkörper 82.

Hildebrandt (H.), Pharmakolog. Verh. v. Oxybenzyltanninen 82.

Cloetta (M.), Kumulativwrkg. der Digitalis 83.

Kiliani (H.), Digitoxin und Digalen 83.

Salomonsen (C. J.) und Dreyer (G.), Hämolyt. Wrkg. der Becquerel-Strahlen 84.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Xylander, Autanverf. 84.

Bial (M.), Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung 85.

Wandel (O.), Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung 85.

Brand (E.), Reduktionsfähigkeit der Milch 85.

Siegefeld (M.), Einfluß der Verfütterung von Rübenblättern und Rübenköpfen auf die Zusammensetzung des Butterfettes 86. —

Polenske'sche Zahl 87.

Butttenberg (P.), Wassergehalt der Margarine 87.

Mensio (C.), SO_2 in Weinen Norditaliens 88.

Krug (O.), Natrongehalt der Traubenweine 88.

Warcollier (G.), Sucrose in Apfelmösten u. Apfelweinen 88.

Behre (A.), Bindemittel bei der Wurstfabrikation 88.

Kickton (A.), Wirkung von Konservierungsmitteln auf Hackfleisch 89

Brebeck (C.), Kupferhaltige Gemüsekonserven und Best. des Cu 90.

Kržižan (R.), Beurteilung von Paprika 90.

Mineralogische und geologische Chemie.

Nicolardot (P.), Wolfram u. Hübnerit 91.
Millosevich (F.), Vulkanische Felsen von Sassari und Porto Torres 91.

Marcusson (J.), Opt. Aktivität des Erdöles 92.

Eve (A. S.), Ionisation der Atmosphäre über den Ozeanen 93.

Analytische Chemie.

Dettloff (A.), Kaliapp. 93.

Coops (G. H.), Best. von Humussäuren im Boden 93.

Langness (J.), Elektrolyt. Best. u. Trennung mittels einer rotierenden Anode 93.

Witmer (L. F.), Elektrolyt. Best. von Zinn mit der rotierenden Anode 94.

François (M.), Nachweis und Best. des NH_3 im Monomethylamin etc. 94.

Robertson (R.) und Napper (S. S.), Best. kleiner Mengen NO_2 94. — Entwicklung von NO_2 bei der Zers. der Schießbaumwolle 95.

Dormaer (J. M. M.), Elektrolyt. Best. des Antimons 95.

Le Blanc (M.), Titrimetr. Best. verd. carbonathaltiger Alkalilaugen 95.

Parsons (Ch. L.) u. Barnes (S. K.), Trennung und Best. von Be 96.

Kopecky (F. K.), Best. der Basizität von Chrombrühen und Chromextrakten 96.

Gooch (F. A.) und Newton (H. D.), Best. des Eisens in Ggw. von Titan 96.

Flanigen (A. L.), Elektrolyt. Fällung von Cu aus einer Alkalicyanidlösung 96.

Zerewitinow (M.), Best. von Hydroxylgruppen mit magnesiumorgan. Verbb. 97.

Gabutti (E.), Nachweis des Formaldehyds 98.

Crane (J. E.) und Joyce (C. M.), Analyse von Campher 99.

Bates (Fr.) und Blake (J. C.), Einfluß des bas. Bleiacetats auf die Drehung des Rohrzuckers 99.

Foth (G.), Best. des Stärkegehaltes der Kartoffeln 99.

Streitberger (F.), Rohfaserbest. an Verbandwatte- und Filtrierpapiercellulose 99.

— Best. der Rohfaser in Kakaowaren 99.

Lintner (C. J.), Colorimetr. Best. des Eiweißgehaltes der Gerste 100.

Grélot (P.), Kaliumdichromat als Konservierungsmittel der Milch 100.

Fahrlow (W.), Fettanalyse u. Fettchemie 101.

Meyer (G.), Best. der unverseifbaren Bestandteile der Fette 101.

de Graaff (W. C.), Best. v. Aceton im Urin 101.

Kopecky (F. K.), Analyse der Farbbolzenextrakte 101.

Wislicenus (H.) u. Muth (W.), Adsorptionsanalyse v. Gerbmaterien mit gewachsener Tonerde 101.

Parker (J. G.) u. Stewart (D.), Trocknen der Rückstände bei der Gerbstoffanalyse 102.

Earp (R. A.), Konzentrationen von Gerbstoff und Nichtgerbstoff in einer Brühe u. Hautsubstanzen 102.

Mossler (G.), Einw. v. Brom auf ätherische Öle 102.

Technische Chemie.

Vandeveldt (A. J. J.) und Leperre (F.), Selbstreinigung der Flüsse 104.

Rohland, Erhaltung der hydraulischen Bindemittel 105.

Juretzka (F.), Gattierung von Zinkblende und Galmei 105.

Claassen (H.), Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion 105.

Lattanzi (L.), Verwend. der Melassen 106.

Lewkowitsch (J.), Das Unverseifbare im Chrysalidenöl 106.

Pond (F. J.), Camphersynthesen 106.

Drobbeg (G.), Reinigung und Verfeinerung von natürl. Campher 106.

Schuepphaus (R. C.), Verwend. v. Campher 106.

Kuchel (L.), Acetylendiasozon 107.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, In Wasser, Fetten und Ölen lösl. Salze organischer Farbbasen 107*.

— Erzielung eigenartiger Farbwirkgg. 107*.

Wilkening (A.), Leinölersatz 108*.

Leppert (Wl.), Rogovin (M.) u. Rudling (A.), Kochen von trocknenden Ölen für sich oder in Gemisch mit Harzen u. dgl. unter Luftabschluß 108*.

Kass (C.), Reinigung von Kienöl 108*.

Hesse (A.), Entfernung der schlecht riechenden Bestandteile aus Kienölen etc. 108*.

Schimmel & Co., Darst. künstlicher Wohlgerüche 108*.

Breda (H.), Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen, Salzen, Oxyden etc. 109*.

Porges (Ph.) u. Neumann (R.), Abscheid. von Paraffin aus Paraffinölen 109*.

Trainer (E.), Gas- und Koksbereitung aus der Abfallmenge der Sulfat-Cellulose-Fabrikation 109*.

Gewerkschaft Messel, Entfernung v. H_2S aus Gasgemengen 109*.

Brunck (F.), Entteuerung der heißen Gase der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl. 110*.

Koppers (H.), Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation oder Vergasung von Brennstoffen 110*.

Weinschenk (A.), Entkalken von Häuten 110*.

John (O.) u. Wollheim (H.), Aufschließung und Bleichung von Torffasern 110*.

Vereinigte Kunstseidefabriken, Herstellung geschlossener Fäden aus Abfällen von Kunstfäden mittels gelöster Nitrocellulose oder Cellulose 110*.

Sensburg (L.), Überführung von Catechin in Catechugersäure 111*.

Hirsch (G.), Klarbleibende Mischungen starker wässriger Lösungen von Quacksilberoxycyanid und Aceton 111*.

Allendorf (H.), Darst. von dunklem Glase aus Braunkohlenasche 111*.
 Beck (O.), Wärmeisolierende Gefäße oder dergl. aus Metall 111*.
 Axelrod (S.), Darst. von Kautschukwaren aus Lösungen 111*.
 Neilson (J.), Regenerieren von Gummiabfällen 112*.
 Frölich (O.), Zugutmachung kupferkieshaltiger Erze 112*.
 Stolzenwald (G.), Zugutmachung v. sinkhaltigem Gut 112*.
 Goldschmidt (R.), Darst. von Metallen, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, in einer Stickstoffatmosphäre 112*.
 Townsend (Cl. P.), Redukt. sulfidischer Erze mittels Elektrolyse 113*.
 Heil (A.), Manometer für kleine Drucke 113*.
 Hausmann A.-G., Schweiz. Medisinal- u. Sanitätsgesellschaft, Best. des Urinzuckergehaltes 113*.
 Kröner (A.), Best. der Gasdichte durch aerostatische Druckmessung 113*.
 Hardenberg (F.) u. Beier (O.), Überziehen von Metallgegenständen mit Metallen oder Legierungen 113*.
 Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken 114*.

Lang (A.), Oxydieren u. Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen 114*.
 Keller (Fr.), Konservierung von frischem Eigelb 114*.
 Mráz (F.), Konservierungsmaße zum Überziehen von Nahrungsmitteln 114*.
 Siehler (A.), Fettbest. in Milch 114*.
 Funke (P.) & Co., Volumetr. MilCHFettbest. durch alkal. Lösungen 114*.
 Emmerich (R.), Verbesserung der Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit von sterilisierter Milch 114*.
 Hendrikszoon (W. J. J.), Nahrungs- und Genußmittel aus Lösungen von Bluteiweißstoffen 115*.
 Neue photographische Gesellschaft, Überführung von Bildern aus Kobaltoxydverb. in Bilder aus Manganoxxydverb. 115*.
 — Überführung von Silberbildern in Bilder aus höheren Oxyden des Mangans; Tonen von Silberbildern 115*.
 Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Regenerierung von Abfallsäure durch Elektrolyse 115*.
 Bichel (Chr. E.), Gelatinierung von Nitroglycerin 115*.
 Schöneweg (H.), Darst. v. rauchschwachem Pulver 116*.
 Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Darst. von Dinitroglycerin 116*.

Namenregister.

Ackermann, E. 74.	von Braun, J. 38.	Drobbeg, G. 106.	Goldschmidt, R. 112.
Adams, J. M. 10.	Brauner, B. 6.	Dukelski, M. 23.	Gomberg, M. 57.
Allendorf, H. 111.	Brebeck, C. 90.	Earp, R. A. 102.	Gooch, F. A. 96.
Altmayer, V. 28.	Breda, H. 109.	Emmerich, B. 114.	Gorsline, E. 30.
Atkinson, E. F. J. 68.	Brigge, J. F. 42.	Enklaar, C. J. 56.	de Graaff, W. C. 101.
Axelrod, S. 111.	Brunck, F. 110.	Evans, E. 53.	Grélot, P. 100.
Bagard, P. 33.	Bürgel, C. 17.	Eve, A. S. 93.	Greinacher, H. 24.
Bain, A. W. 35.	Burkhardt 1.	Fahriou, W. 101.	Gresly, W. 75. 76.
Baker, W. C. 1.	Busch, M. 31. 32.	Farbw. vorm. Meister Lucins & Brüning 107.	Grüneisen, E. 15.
Balbiano, L. 50.	Butenberg, P. 87.	Fenton, H. J. H. 42.	Gruner, P. 9.
Barnes, S. K. 96.	Caldwell, R. J. 69.	Fiederer, M. 20.	Guertler, W. 26.
Barrowclif, M. 71.	Caldwell, W. 43.	Fischer, E. 40.	Guillet, L. 27.
Bates, F. 99.	Carson, Ch. M. 13.	Flanigen, A. L. 96.	Gütt, J. 51.
Bauer, H. 1.	Chabrie, C. 25.	Fleischer, K. 53.	Haber, F. 14.
Beaulard, F. 11.	Charabot, E. 79.	Flemming, W. 1.	Hardenberg, F. 113.
Beck, O. 111.	Chodat, R. 77.	Foote, H. W. 10.	Hausmann Akt.-Ges. Schweiz. Medicinal- und Sanitätsgeschäft 113.
Behre, A. 88.	Claassen, H. 105.	Foth, G. 99.	Hauser, O. 20.
Beier, O. 113.	Clarke, B. W. L. 64.	Franck, J. 15.	Heil, A. 113.
Bellars, A. E. 43.	Cloetta, M. 83.	François, M. 94.	Hendrikszoon, W. J. J. 115.
Berl, E. 21.	Collie, J. N. 38.	Franzen, H. 47.	Henseling, F. 28.
Bernoulli, A. L. 10.	Coops, G. H. 93.	Frazer, J. C. W. 41.	Herzog, J. 46.
Beutell, A. 2.	Courtauld, St. L. 69.	Freundlich, H. 7.	Hesse, A. 108.
Bevan, E. J. 42.	Crane, J. E. 99.	Frölich, O. 112.	Heubner, W. 80.
Bial, M. 85.	Cross, R. F. 42.*	Fuchs, K. 70.	Hildebrand, J. H. 8.
Bichel, Ch. E. 115.	Daly, Ch. A. 67.*	Funke, P. & Co. 114.	Hildebrandt, H. 82.
Binet du Jassonneix 19.	D'Ans, J. 18.	Gabutti, E. 98.	Hilditch, Th. P. 38.
Blake, J. C. 99.	Daufresne 50.	Gahren, A. 27.	Hirsch, G. 111.
Blanc, G. A. 21.	Defacqz, E. 24.	Gaigull, A. Ch. 23.	Hob in, R. 31. 32.
Bloch, A. 77.	Delépine, M. 33.	Gehrcke, E. 9.	Holland, W. W. 41.
Boeke, H. E. 20.	Desparmet, E. 29.	Gewerkschaft Messel 109.	Holt, A. 11.
Boswell, M. C. 67.	Detloff, A. 1. 93.	Göckel, H. 1.	Homer, A. 66.
Boudouard, O. 29.	Ditz, H. 18. 32.	Goldschmidt, G. 14.	
Bouvenalt, L. 36.	Dormaar, J. M. M. 95.		
Brand, E. 85.	Drabble, E. 79.		
	Dreyer, G. 84.		

- Houdard, M. 19.
Ingham, H. 68.
Irvine, J. C. 65.
Isaac, E. 26.
Jantsch, G. 21.
John, O. 110.
Jones, H. C. 7.
Joyce, C. M. 99.
Juretska, F. 105.
Kaas, C. 108.
Kahn, M. 18.
Kaye, J. 9.
Kehrmann, F. 75.
Keller, F. 114.
Kernbaum, M. 24.
Klocton, A. 89.
Killiani, H. 83.
Kipping, F. St. 43.
Klobb, T. 77.
Koenigs, E. 40.
Kopecky, F. K. 96.
101.
Koppers, H. 110.
de Kowalski, J. 9.
Kröner, A. 113.
Krug, O. 88.
Krützen, R. 90.
Kuchel, L. 107.
Küster, W. 70.
Laloue, G. 79.
Lang, A. 114.
Langness, J. 93.
Lapworth, A. 64.
Lattanzi, L. 106.
Lazennec, I. 37.
Lebeau, P. 19. 25.
Le Blanc, M. 95.
Le Chatelier, H. 29.
Lehmann, C. 80.
Lenz, W. 9.
Lepierre, F. 104.
Leppert, Wl. 108.
Leroide, J. 46.
Le Rossignol, R. 14.
Levy, L. H. 10.
Lewin, L. 82.
Lewkowitsch, J. 108.
Lintner, C. J. 100.
Loequin, B. 36.
Loeb, O. 81.
Lumière, A. 76.
Lumière, L. 76.
Mailhe, A. 42. 73.
Marc, R. 13.
Marcussen, J. 92.
Mans, A. 1.
Mayer, M. 28.
Mazzucchelli, A. 11.
Mensio, C. 88.
Meunier, L. 29.
Meyer, G. 101.
Millosevich, F. 91.
Mills, J. E. 3.
Moissan, H. 16.
Moodie, A. M. 65.
Morrell, R. S. 43.
Morse, H. N. 41.
Mosler, G. 102.
Mouren, Ch. 37.
Mraz, F. 114.
Müller, J. 51.
Müller, M. 80.
Murúa, A. 45.
Muth, W. 101.
Napper, S. S. 94. 95.
Neilson, J. 112.
Neue photographische
Gesellschaft 114.
Neubaus, F. 78.
Neumann, R. 109.
Newton, H. D. 96.
Nicola, F. 49.
Nicolardot, P. 91.
Nierenstein, M. 79.
Nordmeyer, P. 10.
Oddo, B. 73.
Oechsner de Coninck
48.
Paal, C. 47.
Parker, J. G. 102.
Parsons, Ch. L. 96.
Pasmanik, J. 78.
Paternò, E. 11.
Patterson, Th. St. 9.
Peachy, St. J. 30.
Pellat, H. 3. 4.
Pohl, R. 15.
Pond, F. J. 108.
Pope, W. J. 30.
Porces, Ph. 109.
Power, F. B. 71.
Rabe, P. 74.
Ráy, P. Ch. 23.
Reichenheim, O. 9.
Reiss, E. 8.
Bengade, E. 16. 17.
Rinne, F. 20.
Robertson, B. 94. 95.
Bogovin, M. 108.
Rohland 105.
Rosanoff, M. A. 9.
Rudling, A. 108.
Ruer, R. 4.
Rusby, H. H. 78.
Sabatier, P. 30. 42. 73.
Sabo, C. 75.
Sahnen, R. 5.
Salomonsen, C.-J. 84.
Salpetersäure - Indu-
strie-Gesellsch. 115.
Schaeffer, A. 45.
Schellack, E. 54.
Schimmel & Co. 108.
Schmits, R. 80.
Schönweg, H. 116.
Schuepphaus, R. C.
106.
Sensburg, L. 111.
Seyewetz, A. 76.
Sichler, A. 114.
Siegfeld, M. 86. 87.
Sommelet, M. 35. 36.
48.
Staub 77.
Stewart, D. 102.
Stolzenwald, G. 112.
Streitberger, F. 99.
Tammann, G. 26.
Tassilly, E. 46.
Thorpe, J. F. 68.
Tiffeneau 50.
Tingle, J. B. 30.
Townsend, C. P. 113.
Trainer, E. 109.
Tschitschibabin, A. E.
56.
Tschugajew, L. 87.
Van Charante, J. M.
48.
Vandevelde, A. J. J.
104.
Van Laar, J. J. 8.
v. Vegesack, A. 5.
Vereinte Kunstseide-
fabriken 110.
Vigouroux, E. 24.
Vintilescu, J. 77.
Völts, W. 79.
Vorländer, D. 27. 28.
Vrazey, W. R. 7.
Wagner, B. 79.
Wahl, A. 36.
Wald, F. 7.
Wallach, O. 52. 54.
Wandel, O. 85.
Warcollier, G. 88.
Weinland, R. F. 20.
Weinachenk, A. 110.
Werner, A. 21.
Werner, E. A. 43.
Wigand, A. 4.
Williams, W. E. 15.
Wilkening, A. 108.
Wislicenus, H. 101.
Witmer, L. F. 94.
Wohlwill, F. 81.
Xylander 84.
Zahn, K. 47.
Zentralstelle f. wiss.-
technische Unter-
suchungen 114. 116.
Zerewitinow, M. 97.
Zimmermann, F. 47.
Zinggeler, E. 21.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

17. Juni 1907.

- 8m. B. 45091. Schwefelfarbstoff-Präparate, Verfahren zur Herstellung von haltbaren, für die Grängsköpfe direkt verwandbaren festen oder pastenartigen —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 4/1. 1907.
8m. S. 23182. Seide, Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter —. Società Anonima Cooperativa a Capitale illimitato per la Stagionatura e l'Assaggio delle Sete e d' Affini, Mailand. 22/12. 1905.
12e. K. 83996. Gase, Verfahren zur Ausscheidung von Beimengungen aus — mittels einer Absorptionsfähigkeit. Gebr. Körting, Akt.-Ges., Linden bei Hannover. 3/12. 1906.
121. H. 38210. Stickoxyd, Verfahren zur Darstellung von — aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen; Zus. s. Anm. H. 32795. Dr. Friedrich Häuber, Kaiserslautern. 2/7. 1906.
12k. N. 8893. Salmiak, Verfahren zur Herstellung von — durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in heißer wässriger Lösung. Emil Naumann, Köln. 28/1. 1907.

Klasse:

- 12o. C. 14414. Citralhydrat, Verfahren zur Darstellung von —. Pierre Coulin, Genf. 1/3. 1906.
12r. D. 17942. Ammoniakwasser, Verfahren zur Abscheidung von — aus wasserhaltigem Steinkohlenteer. Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft, Dessau. 9/1. 1907.
21f. B. 44234. Leitungsdrahte, Verfahren zum Einschmelzen von aus Kupfer oder Kupferlegierungen bestehenden elektrischen — in Glas oder glasartige Gegenstände. Charles Orme Bastian u. George Calvert, London. 29/9. 1906.
22a. C. 12679. Azolarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden diazotierbaren —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 15/3. 1904.
22g. D. 16870. Horn, Verfahren zum Auflösen von — und hornhaltigen Körpern. Fa. S. Diesser, Chem. Laboratorium und Versuchsanstalt für Handel u. Industrie, Zürich. 26/10. 1906.
24a. K. 80401. Kraftgas, Verfahren zur Erzeugung von — aus wasserreichen Brennstoffen. Gebr. Körting, A.-G., Linden b. Hannover. 23/5. 1906.
82a. B. 44310. Quarzglasgegenstände, Verfahren zur Herstellung von —. Jacob Bredel, Höchst a. M. 9/10. 1906.

JAN 14 1931

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 1.

3. Juli.

Apparate.

Heinrich Göckel, Becherglas mit eingeschlifftem Glasstopfen. Analog den von B. FISCHER sur Best. der Jodsahl eingeführten Erlenmeyerkolben mit eingeschlifftem Stopfen wird ein Becherglas von 250 ccm Inhalt hergestellt. Es kann bei jodometrischen Arbeiten, bei der Best. von Trockenrückständen u. beim Auswägen von Meßgefäßen mit W. Verwendung finden. Man bezieht es von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin NW. (Chem.-Ztg. 31. 448. 1/5. Berlin.) FRANZ.

Burkhardt, Intensiv- und Kontrollkühler. Die Firma ALBERT DETTLOFF in Berlin NW. 6, Luisenstr. 59, bringt Intensivkühler in den Handel, die sich besonders durch ihren geringen Umfang und durch große Kühlwrkg. auszeichnen. Die Kühlung geschieht bei der einen Form innen durch W. und außen durch Luft und bei der anderen Form außen u. innen durch W. Die Kühler lassen sich vorteilhaft auch in fast wagerechter Stellung anwenden. Bei dem von der gleichen Firma zu beziehenden Kontrollkühler erfolgt die Kühlung innen durch W. und außen durch Luft. Der Kühlkörper besteht aus 5 prismatischen Kühlkammern, die von unten der Reihe nach durch geeignete Röhrenleitung mit W. gefüllt werden. DRGM. (Pharm. Zentralhalle 48. 408. 16/5.) BLOCH.

Hugo Bauer und Adolf Mauz, Eine neue Tiegelzange. Die Vff. haben, besonders für Kalischmelzen, eine Zange konstruiert, welche einerseits eine selbsttätige Klemmvorrichtung hat und andererseits so angeordnet ist, daß sie bequem an ein Stativ angeschraubt werden kann. Sie kann auch ganz allgemein als Tiegelzange verwendet werden. Abbildung und Beschreibung sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 208—9. 15/4. Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) BLOCH.

Will. C. Baker, Über eine einfache Methode zur Aufsammlung von versprühtem Quecksilber. Der App. besteht aus einer mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Flasche. Die eine Öffnung wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, die andere trägt ein zu einer langen Spitze ausgezogenes Glasrohr, mit dessen Hilfe man die kleinen Hg-Tropfchen auf sammeln kann. (Philos. Magazine [6] 13. 656. Mai.) SACKUR.

Albert Dettloff, Wasserstrahlpumpe von Glas mit 2 Injektoren zum schnellen Absaugen. Die Pumpe — 2 gewöhnliche, durch ein Glasrohr zu einem System verbundene Wasserstrahlpumpen — saugt ein Gefäß von 3 l Inhalt in 3 Minuten bis 746 mm Hg-Säule leer, bei 33 l Wasserverbrauch und $3\frac{1}{2}$ Atm. Wasserdruck. Erforderlicher Druck $2\frac{1}{2}$ Atm. (Pharm. Zentralhalle 48. 408. 16/5. Berlin.) BLOCH.

W. Flemming, Dreiweghahn mit Steig- und Umhüllungsrohr für Büretten und Pipetten. Der Hahn verbindet in den Stellungen, die Fig. 1 zeigt, die unten zugeschmolzene Bürette (oder Pipette) mit dem Steigrohr im Inneren der Flasche, so

daß die Bürette mit Hilfe des Gummigebläses gefüllt werden kann. Dreht man den Hahn um 180° nach vorn (Titrierstellung), so fließt die Titerfl. aus dem Hahn aus. Dreht man um 90° , so verbindet man das Innere der Flasche mit der Außenluft, so daß der Überdruck sich ausgleicht, und beim Zurückdrehen in die erste Stellung die Bürette in die Flasche hinein entleert werden kann. Die ganze Vorrichtung kann mit Hilfe eines Stopfens oder Glasschiffes jeder Flasche angepaßt werden. Im Original ist noch eine Anordnung abgebildet, bei welcher der Dreiweghahn durch 2 Quetschhähne ersetzt ist. DRGM. Zu beziehen von EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 212. 15/4.) BLOCH.

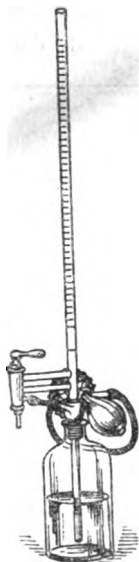


Fig. 1.

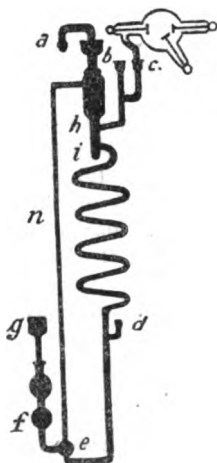


Fig. 2.

Albert Bontell, Quecksilberluftpumpe. Die Pumpe (vgl. Fig. 2) wirkt selbsttätig. Das Hg fällt nach dem Prinzip der KAHLBAUMSchen durch das sickzackförmig gebogene Fallrohr und wird, mit Luft gemischt, durch eine Wasserluftpumpe

wieder emporgehoben. Die in jedem Laboratoriumstativ zu befestigende Pumpe hat etwa eine Höhe von 70 cm und wird mit 200 g Hg beschickt. Das Füllen geschieht durch *f*, indem man mit der Wasserstrahlpumpe bis auf 20 mm auspumpt, dann den Schliff bei *f* lüftet und durch ihn den größten Teil des in der oberen Kugel befindlichen Hg eintreten läßt. Bei *a* saugt die Wasserluftpumpe, bei *e* tritt Luft ein; das Hg-Luftgemisch wird durch *n* emporgesogen; oben sondert sich Luft und Hg; das Hg fließt durch die bei *h* eingeschliffene Spitze aus, tropft bei *i* in das Fallrohr und reißt dabei Luft aus dem zu evakuierenden Gefäß (in der Abbildung eine Röntgenröhre) bei *c* mit. Um ein Zersprengen des Fallrohres im hohen Vakuum zu verhindern, ist bei *d* ein kleines, durch einen Kork verschlossenes Seitenrohr angesetzt, durch welches fortwährend Luft einsickert. Den Luftzutritt zu *n* regelt der auf das Ansatzrohr bei *f* eingeschliffene Trichter *g*, der ebenfalls durch einen Kork verschlossen ist, eventuell eine Öffnung durch eine Nähnadel, mit welcher man den Kork durchsticht. Bei *b* wird ein Manometer angesetzt. Alle Schliffe sind ungefettet und mit Hg abgedichtet. Um die Pumpe in Gang zu setzen, schließt man *g* mit einem Gummistopfen und läßt die Wasserstrahlpumpe arbeiten. Sobald das Manometer nicht weiter sinkt, entfernt man den Stopfen wieder; die Pumpe arbeitet dann selbsttätig (sie evakuiert ein Rohr von 3 cm Weite und 27 cm Länge in $\frac{1}{4}$ Stunde bis zum Vakuum des Kathodenlichtes). Sie wird abgestellt durch Absperren des Weges zur Wasserstrahlpumpe. Eventuellem Übersteigen von W. durch Druckschwankung in der Wasserleitung begegnet man durch Anbringen eines Ventils und eines Dreiweghahns zwischen den beiden Pumpen. Die Pumpe ist (auf Holzgestell) von P. STUBENBAUCH in Friedenau bei Berlin zum Preise von 120 M. zu beziehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 212 bis 213. 15/4.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Mills, *Molekularattraktion. VI. Über die gegenseitige Aufhebung der Attraktion durch die angesogenen Teilchen und über die Natur der anziehenden Kräfte.* Vf. setzt seine Spekulationen über Molekularattraktion (cf. Journ of Physical Chem. 10. 1; C. 1906. I. 1310) fort. Die bereits früher abgeleitete Gleichung:

$$\frac{L - E_1}{\sqrt{d} - \sqrt{D}} = \text{konstant} \quad (L - E_1, \text{ die innere Verdampfungswärme, } d \text{ u. } D \text{ die DD. von Fl. und Dampf})$$

wird nochmals diskutiert und an einem weiteren Beispiel, an *Isopentan* geprüft und bestätigt. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung im wesentlichen analog der von HELMHOLTZ für die Kontraktion der Sonne abgeleitet ist, nur daß die Konstanten hier auf Molekularsysteme bezogen sind.

Daß die Gleichung bisher an ca. 35 Stoffen bestätigt wurde, spricht für die Richtigkeit der Annahme, von der Vf. ausgegangen ist, nämlich daß die Molekularattraktion umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Distanz u. sich mit der Temperatur nicht ändert. Aus der Analogie mit der Schwerkraft und aus anderen Überlegungen wird geschlossen, daß die Molekularattraktion durch die angesogenen Moleküle eben aufgehoben wird. Vf. nimmt an, daß alle anziehenden Kräfte, chemische, molekulare, elektrische und magnetische Kräfte dem NEWTONschen Gesetz folgen. „Die Anziehungskräfte, welcher Art sie auch seien, die von einem Teilchen ausgehen, haben eine bestimmte Größe. Wird die Anziehung auf ein zweites Teilchen ausgeübt, so wird dadurch die verbleibende Anziehungskraft, die auf andere Teilchen wirken kann, um einen genau äquivalenten Betrag verringert.“

Was die rein „chemische Anziehungskraft“ anbelangt, so nimmt Vf. an, daß sie sich mit der Temperatur gar nicht ändert, u. versucht das an dem Fall der B. von W. aus Knallgas zu zeigen. (Journ. of Physical Chem. 11. 182—66. Febr. 1907. [10/12. 1906.] North Carolina. Chem. Lab. of University.)

BRILL.

H. Pellat, *Direkte Bestimmung des absoluten Wertes der elektrischen Ladung eines monovalenten elektrolytischen Ions. — Der Durchmesser eines Atoms.* Vf. hat kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 480. 744; C. 1907. I. 1166. 1562) gezeigt, daß die wahrscheinliche Form eines Atoms oder eines elektrolytischen Ions die sphärische ist. Auf ein derartiges Ion wendet Vf. die von STOKES abgeleitete Beziehung an für die Geschwindigkeit, mit der eine Kugel vom Radius r in einem Medium von der inneren Reibung η sich unter dem Einfluß einer Kraft f bewegt. Für η wird der Wert für reines W. eingesetzt, für die Beweglichkeit der Ionen die BOUTYsche Formel, wonach für „normale“ Salze $k = 4,215 \times 10^{-11} (1 + \alpha z)$ ist. So berechnet sich der Radius zu $r = 7,063 \times 10^{11} n \cdot e$ (n die Wertigkeit, e die elektrische Ladung).

Um r in dieser Gleichung eliminieren zu können, macht Vf. eine Reihe von weiteren Annahmen. In Fl. sollen die Moleküle, die gleichfalls kugelförmig sein sollen, sich beinahe berühren, und für fl. Hg, dessen Dampf einatomig ist, sollen auch im fl. Zustand die Moleküle mit den Atomen identisch sein, im fl. Quecksilber Mercur- neben Mercurionen vorhanden sein, und so fort. So gelangt Vf. schließlich für die elektrische Ladung eines monovalenten Ions zum Wert e 0,82 bis $2,3 \times 10^{-20}$ (in absoluten Einheiten). Dieser Wert stimmt mit dem von RICHARD auf einfacherem Wege berechneten gut überein.

Umgekehrt berechnet sich aus der elektrischen Ladung der Radius r eines monovalenten Ions (wahrscheinlich auch der eines Atoms) zu $7,8 \times 10^{-9}$ cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 902—4. [29/4.*])

BRILL.

1*

Henri Pellat, *Über mehrvalente Atome*. Vf. hat (cf. vorstehendes Referat) für monovalente Ionen die Ladung berechnet. Auf ein mehrvalentes Atom lassen sich die gleichen Überlegungen übertragen, wenn man annimmt, daß dasselbe aus monovalenten sphärischen Atomen von gleichem Radius, die eng aneinander sitzen, besteht. Dieser Block von Atomen soll sich dann bei der Elektrolyse wie ein einziges monovalentes Ion betragen. Vf. meint, daß seine Rechnungen durch diese Annahmen die Unsicherheit bezüglich der einzusetzenden Valenzen verlieren. Völlig unsicher bleibt aber das Verhältnis des Radius r des Atoms zur Entfernung zweier Atome R . Bisher hat Vf. $R/r = 1$ gesetzt; er glaubt aber nunmehr, daß $r < R$, und berechnet umgekehrt aus dem J. J. THOMSONSchen Wert der Ionenladung R/r 1,65. (O. r. d. l'Acad. des sciences 144. 969—71. [6/5.*].) BRILL.

Albert Wigand, *Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes von Dulong und Petit*. Das Gesetz von DULONG und PETIT beruht nicht auf einem Zufall, sondern läßt sich theoretisch ableiten (cf. Ann. der Physik [4] 22. 64. 99; C. 1907. I. 1007. 1008). Aus der Theorie von RICHARZ folgt, daß $A \cdot C_p = 6,012$ ist; man bestimmt aber C_p , und die Differenz beider ist nur ungenügend bekannt. Für jedes Element existiert ein Temperaturintervall, in dem es dem Gesetz von DULONG und PETIT annähernd gehorcht, in dem es spezifische Wärme sich nur wenig mit der Temperatur ändert. RICHARZ hat bei seiner Theorie den Einfluß des Äthers und der Elektronen unberücksichtigt gelassen. Spielen die Elektronen eine Rolle, so muß sich zwischen Isolatoren und Leitern ein Unterschied ergeben. Der Einfluß der Elektronen auf die spezifische Wärme ist wahrscheinlich sehr gering. (Physikal. Ztschr. 8. 344—46. 15/5. [3/4.] Marburg i/H. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Ruer, *Über die Gestalt der Schmelzkurven in binären Systemen*. Für die Ausscheidung von Mischkrystallen in Systemen zweier Stoffe von vollkommener Mischbarkeit im festen und fl. Zustande sollen nach ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 385; O. 99. I. 7) nur drei Typen möglich sein: 1. Kontinuierliches Sinken der Erstarrungskurve von der höchstschmelzenden zur niedrigstschmelzenden Komponente; die ausgeschiedenen Krystalle sind stets von anderer Zus. als die entsprechende Schmelze. 2. Schmelzkurve weist ein Maximum, 3. ein Minimum auf. Vf. zeigt nun zunächst, daß man für das Gleichgewicht krystallisiertflüssig dem GIBBSschen Satze folgende Fassung geben kann: Wo die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen des Zweistoffsystems dieselbe Zus. haben, muß die Tangente an die Gleichgewichtskurve (Konzentrationen Abszissen, Temperaturen Ordinaten) horizontal sein. Umgekehrt: Hat die Kurve eine horizontale Tangente, so haben bei dieser Konzentration beide Phasen dieselbe Zus.

Die Forderung einer horizontalen Tangente bedingt geometrisch ein Maximum der Kurve oder ein Minimum oder auch einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente. Außer den von ROOZEBOOM angenommenen drei Typen der Schmelzkurve ist also noch ein vierter Typus möglich, nämlich der, daß die Kurve eine horizontale Wendetangente hat. Auch die Mischung einer solchen Konzentration erstarrt wie ein einheitlicher Stoff. Die Bedingung für diesen Typus ist, daß nicht nur die thermodynamischen Potentiale der Gemische und deren erste Differentialquotienten (nach der Konzentration), sondern auch die zweiten Ableitungen für beide Phasen gleich sind. Ein weiterer neuer Typus wäre die Existenz mehrerer Maxima und Minima auf die Schmelzkurve, die, wie Vf. zeigt, auch bei lückenlosem Isomorphismus a priori nicht unmöglich ist; doch ist kein Beispiel dafür bekannt.

Auch wenn unvollständige oder keine Mischbarkeit im festen Zustande bestehen, gilt der Satz, daß die krystallisierte u. die feste Phase bei allen

und nur bei solchen Konzentrationen die gleiche Zus. haben, bei denen die Schmelzkurve eine horizontale Tangente hat. (Der Beweis und die mathematischen Ableitungen müssen im Original nachgelesen werden.) Für den Fall einer Verb. läßt sich (die Notwendigkeit ihrer Dissociation in die Komponenten vorausgesetzt) zeigen, daß die Schmelzkurve bei der betreffenden Konzentration ein Maximum haben muß, das um so flacher verläuft, je stärker die Verb. dissoziiert ist.

Bei lückenlosem Isomorphismus ist es nur dann möglich, daß eine Schmelze ohne Änderung ihrer Zus. erstarrt, wenn die Schmelzkurve dort ein Maximum hat oder ein Minimum oder eine horizontale Wendetangente. Trotzdem, wie erwähnt, die Bedingungen für das Auftreten des letzteren Typus viel spezieller sind als für die beiden anderen Fälle, ist dieser Fall eines Wendepunktes mit horizontaler Tangente nicht seltener. — Für das System *Palmitinsäure-Stearinsäure* ist er von DE VISEK nachgewiesen worden. Die Existenz einer Verb. aus gleichen Molekülen beider Säuren wäre möglich. — Für das System *Brom-Jod* hat MEERUM TERWOGT (Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 403; C. 1905. II. 1621) gefunden, daß die Schmelzkurve vom J zum Br kontinuierlich herabsinkt; da aber die Form des Diagramms auf die Existenz der Verb. JBr deutet, kann die Gleichgewichtskurve nicht die ermittelte Gestalt haben. Gibt man Fehler von 1° in der Best. des Krystallisationsbeginnes zu, so läßt sich die Existenz einer horizontalen Wendetangente annehmen. — Für *Magnesium-Cadmium* macht das Schmelzdiagramm GRUBES (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 75; C. 1906. I. 1406) einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente bei der Konzentration der Verb. MgCd wahrscheinlich. — In allen diesen Fällen ist also das sehr enge Anschmiegen der Potentialkurven beider Phasen nicht zufällig, sondern durch das Auftreten einer Verb. bewirkt. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 1–16. 23/4. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

BRILL.

R. Sahmen und A. v. Vegesack, *Über die Anwendung der thermischen Analyse auf Dreistoffsysteme*. Die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) für die Zweistoffsysteme ausgearbeitete Methode der thermischen Analyse dehnen Vff. auf einige Systeme mit 3 im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbaren Komponenten aus.

I. Die drei Komponenten bilden miteinander weder Verbindungen, noch Mischkrystalle. Nach Erläuterung der die Gleichgewichte zwischen Schmelze und Krystallen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellenden Raumfigur (dreiseitiges Prisma) im Anschluß an ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 359; C. 93. II. 963) wird an der Hand zahlreicher Figuren diskutiert, wie die Abkühlungskurven ternärer Schmelzen in dieser Raumfigur dargestellt werden können. Im allgemeinen zeigen die Abkühlungskurven zwei Knicke (der erste entspricht der Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit durch die primäre Krystallisation, der zweite der durch die gleichzeitige Krystallisation des primären Stoffes mit dem einen der beiden anderen) und einen Haltepunkt (ternäre eutektische Krystallisation). Die ersten Knicke geben in bekannter Weise die in den Grenzkurven sich schneidenden 3 Flächen der primären Krystallisation. Die eutektischen Haltepunkte können in der Raumfigur durch eine der Prismenbasis parallele Ebene bei der eutektischen Temperatur dargestellt werden, während in einem Hilfsdiagramm die Zeitdauer der eutektischen Krystallisationen sich in eine dreiseitige Pyramide zusammenfassen läßt. Die sekundären Knicke können durch Flächen dargestellt werden, die sich dadurch kennzeichnen, daß durch jeden Punkt derselben geradlinige Isothermen (der Basis parallel, verbinden sie Prismenkannten mit Grenzkurven) gezogen werden können, daß sie die Prismenseiten in den eutektischen Horizontalen der binären Systeme, die Flächen der primären Krystallisation in den Grenzkurven, die Ebene der ternären eutektischen Krystallisation in den Geraden schneiden,

die den eutektischen Punkt mit den Prismenkanten verbinden: Es gibt 6 solcher Flächen.

Zur Best. der Lage dieser Flächen ist es vorteilhaft, die Abkühlungskurven solcher Schmelzen aufzunehmen, deren Zus. sich im Konzentrationsdreieck auf einer Geraden befindet, insbesondere solcher, die durch eine Dreiecksseite gehen oder einer Dreiecksseite parallel laufen. Wie des weiteren gezeigt wird, sind nur wenige der so erhaltbaren „Schnittdiagramme“ erforderlich, um die Lage der Kurven des univarianten und des Punkts des nonvarianten Gleichgewichts in der Raumfigur zu bestimmen.

II. Zwei Komponenten bilden miteinander Mischkrystalle, die dritte Komponente bildet mit den beiden anderen weder Verbindungen, noch Mischkrystalle. (Vgl. SCHREINEMAKERS Ztschr. f. physik. Ch. 50. 169; 51. 547; C. 1905. I. 198. 1549; ROOZEBOOM, Ztschr. f. physik. Ch. 30. 385; C. 1900. I. 7). 1. Die Reihe der Mischkrystalle ist lückenlos. Es werden die Fälle, daß die Mischkrystalle bei Temperaturen zwischen den FF. ihrer Komponenten schmelzen, daß die Schmelzkurve der Mischkrystalle im binären System ein Maximum oder Minimum zeigt, gesondert besprochen. Auf den Abkühlungskurven werden die primäre und die sekundäre Krystallisation durch je einen Knick angezeigt. Haltepunkte treten nicht auf. Im Raumdigramm gibt es keine eutektische Horizontalebene und nur zwei Flächen der sekundären und zwei der primären Krystallisation.

2. In der Mischbarkeit tritt eine Lücke auf. Falls bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts die Rk. nach der Gleichung



verläuft, zeigen die Abkühlungskurven zwei Knicke, denen in dem Konzentrationsgebiet, wo sich die Mischungslücke befindet, noch ein ternärer eutektischer Haltepunkt sich anschließt. Im Raumdigramm erstreckt sich die eutektische Horizontalebene nur über das Gebiet der Lücke. Dementsprechend (abweichend von Fall I) charakterisieren sich auch die sechs Flächen der sekundären Krystallisation. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit in den Mischkrystallen nicht sehr groß ist, werden diese, wie auch im vorhergehenden und im folgenden Falle, verzerrt; die Grenzkurven müssen dann durch Aufsuchen der Schnittlinien der Flächen der primären Krystallisation bestimmt werden.

Noch komplizierter ist der Fall, daß die Rk. bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts nach der Gleichung:



verläuft. Die Abkühlungskurven treten in verschiedenen Typen auf: mit zwei Knicken, mit zwei Knicken und darauf folgendem Haltepunkt (bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts), mit zwei Knicken, Haltepunkt und anschließendem Krystallisationsintervall, endlich mit drei Knicken (der zweite Knick gibt die Umwandlung von n in m längs einer Grenzkurve wieder). Näheres siehe im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 257–83. 14/5. [18/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. der Univ.) GEOSCHUFF.

Bohuslav Brauner, *Über Atomgewichtsfragen*. Die Entw. der Atomgewichtsbest. (BERZELIUS, STAS, RICHARDS) wird dargelegt. RICHARDS' Basis ist das At.-Gew. des Ag (107,93). Die Zweifel an der Richtigkeit der STASschen Zahlen mehren sich (N = 14,01 statt 14,04, J = 126,985 statt 126,85, Cl = 35,473 statt 35,457, Na = 23,008 statt 23,05, K = 39,114 statt 39,15, wenn Ag = 107,93 gesetzt wird). Wenn die STASsche Zahl N = 14,04 richtig ist, muß das AVOGADROSche Gesetz

ungültig sein. Das Verhältnis zwischen Ag und O ist nur indirekt und sicher relativ ungenau bestimmt, weil STAS' Ag-Salze stets Fremdkörper okkludiert haben. $N = 14,009$ ist direkt an $O = 16$ angeschlossen. Eine sorgfältige Diskussion der zuverlässigsten neuen Bestat. führt zu dem Resultat, daß $Ag = 107,88$ ist ($O = 16$).

Die Tabelle der internationalen Atomgewichtskommission enthält in bezug auf die Anzahl der Dezimalen Inkonssequenzen und ist zu konservativ. $N = 14,01$ u. $Ag = 107,93$ dürfen nicht in einer Tabelle nebeneinander stehen. Eine schnellere Berücksichtigung der modernsten zuverlässigen Zahlen ist zu wünschen. (Chem.-Ztg. 31. 483—85. 11/5. [10/5.*] Prag-Hamburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Wald, *Über Atomgewichtsfragen*. Der Vf. weist BRAUNER gegenüber (a. vorsteh. Ref.) darauf hin, daß die Richtigkeit der Atomtheorie nicht bewiesen werden kann; nur das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ist einer experimentellen Bestätigung zugänglich, nicht die Atomhypothese. Ein Fortschritt in der Chemie ist nur unter Aufgabe dieser Hypothese möglich. (Chem.-Ztg. 31. 552. 29/5. [13/5.] Kladno.) W. A. ROTH-Greifswald.

Harry C. Jones und W. R. Vrasay, *Eine mögliche Erklärung des Anwachsens der Viskosität, die beim Vermischen von Wasser und Alkohol eintritt; und die negativen Viskositätskoeffizienten einiger Salze in wässrigen Lösungen*. JONES u. MURRAY haben gezeigt (Amer. Chem. J. 30. 205; C. 1903. II. 927), daß beim Vermischen zweier assoziierter Fl. wie W. und A., eine Verminderung der beiderseitigen Assoziation eintritt, so daß im ganzen die Anzahl der kleineren Molekeln zunimmt. Dadurch wird auch die Gesamtzahl aller Molekeln vermehrt, und die Reibung, die zwischen den Oberflächen der Molekeln eintritt, muß zunehmen. Dies erklärt die wohl bekannte Tatsache, daß die innere Reibung der W.-Alkoholgemische beim Vermischen zunimmt. Gleichzeitig muß aber auch das Dissoziationsvermögen der Lösungsmittelgemische abnehmen, da dieses ja vom Assoziationszustande abhängt, und das Leitvermögen solcher Lösungen muß ein Minimum haben, wenn die Viskosität ihr Maximum erreicht. Dieser Schluß ist durch die Arbeiten von JONES u. seinen Mitarbeitern bestätigt worden (Am. Chem. J. 36. 325; C. 1906. II. 1547 u. vorhergehende Arbeiten). Einige Salze erniedrigen bekanntlich die Viskosität des W., nämlich die Chloride von K, Rb und Cs, d. h. solche Salze, deren Ionen sehr groß sind. Auch diese Tatsache steht mit der oben entwickelten Anschauung im Einklang. Tatsächlich erniedrigen diese Salze die innere Reibung des W. um so mehr, je größer ihr Atomvolumen ist. Ist dagegen das Atomvolumen des Anions sehr klein, so wird der Einfluß des Kations aufgehoben, u. es tritt eine Erhöhung der inneren Reibung ein. Auch bei anderen Metallsalzen zeigt sich, daß die innere Reibung ihrer wssr. Lsgg. um so kleiner ist, je größer die Atomvolumina ihrer Ionen sind. (Am. Chem. J. 37. 405—10. April. Phys. Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

H. Freundlich, *Kolloidfällung und Adsorption*. Man muß die kolloidalen Lsgg. einteilen in Suspensionen quellungsfähiger Körper (hydrophile Sole) u. nicht quellungsfähiger (hydrophobe Sole). Zu den letzteren gehören die meisten in der analytischen Praxis vorkommenden kolloidalen Substanzen; sie sind meist elektro-negativ. Für ihre Fällung kommen also hauptsächlich die Kationen in Frage. Die 88., die Salze der Schwermetalle und der organischen Basen flocken stärker aus, als ihrer Wertigkeit nach zu erwarten wäre, Basen und die Salze organischer 88. haben ein relativ zu geringes Ausflockungsvermögen. Beim Ausflocken tritt eine teilweise Hydrolyse des Elektrolyten ein; negative Sole reißen etwas Base mit, positive etwas S., und zwar beide in äquivalenten Mengen. Setzt man zu einer

kolloidalen Lsg. etwas Sals, so wandern die suspendierten Teilchen unter dem Einfluß des Stromes langsamer. Hört die Wanderung auf („Neutralisationspunkt“), so tritt die Ausflockung ein. Ein negatives Sol muß eine gewisse Menge Kationen adsorbieren, um neutral zu werden. Zwischen Adsorbierbarkeit und Fällungsvermögen besteht also ein enger Zusammenhang. Die für die Fällung der negativen Sole wirksamsten Ionen (H^+ , Schwermetallionen, organische Basen) und die für die Fällung der positiven Sole wirksamsten (OH^- , organische Anionen) sind die adsorbierbarsten. Die stark adsorbierbaren Anionen stören bei der Fällung der negativen Sole, weil sie den zur Neutralisation nötigen Kationen den Platz fortnehmen. Auch der Einfluß der Wertigkeit ist leicht zu erklären. Auf die Analogie mit physiologischen Vorgängen und mit den Erscheinungen beim Färben und Gerben wird hingewiesen. (Z. f. angew. Ch. 20. 749—50. 3/5. [24/2.*])

W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Reiss, *Die elektrische Reizung mit Wechselströmen*. Der Vf. prüft die von NERNST aufgestellte Formel: Die Intensität eines Wechselstroms, die einen bestimmten physiologischen Effekt ausübt, ist der Wurzel aus der Wechselfrequenz proportional. Die Reizung motorischer Nerven des Frosches, der menschlichen Fingerspitzen, die direkte Muskelreizung am Frosch und die Reizung sensibler Pflanzen wird untersucht und das Gesetz für ca. 10 bis ca. 4000 Frequenzen bestätigt (Unsicherheit 10%). Die Verss. mit Pflanzen haben nur qualitativen Charakter. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 578—603. 7/5. Göttingen und Berlin. Inst. f. phys. Chem.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Van Laar, *Über die Löslichkeit von Elektrolyten*. Für die Löslichkeit eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln hat Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 567; C. 1907. I. 1523) auf Grund der WALDENschen Unterss. eine Formel abgeleitet, die der ABEGG-BODLÄNDERschen Beziehung zwischen Löslichkeit u. Ionisierungstendenz entspricht. Allgemeiner, für die Löslichkeit eines beliebigen Elektrolyten s in einem beliebigen Lösungsmittel l , gilt die Gleichung:

$$c_s = C_s \lambda_s (1 + \lambda_s).$$

Darin ist c die Sättigungskonzentration, C die Dissoziationskonstante, während λ , als „spezifische Salskonstante“ bezeichnet wird, die sich aus dieser Gleichung berechnen läßt. Für Tetradthylammoniumjodid wird aus den Messungen WALDENs berechnet, daß λ , wie es die Ableitung verlangt, unabhängig vom Lösungsmittel ziemlich konstant ist (im Mittel 1,10). — Für verd. Lsgg. sollen nach den Ableitungen des Vfs. die Größe $\log K$ (K die Löslichkeitskonstante) für Elektrolyte, ferner $\log C$ für Lösungsmittel additiven Charakter haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 212—17. 30/4. [März.])

BRILL.

Joel H. Hildebrand, *Die Bestimmung von Anionen auf elektrolytischem Wege*. SMITH hat bei der Elektrolyse der Erdalkalihalogenide Anionen und Kationen gleichzeitig bestimmt durch Benutzung einer Kathode aus Hg u. einer Anode aus Ag (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 890; C. 1903. II. 1207). Diese Methode kann mit gutem Erfolg auch zur Analyse der entsprechenden Alkalisalze, ferner von Carbonat, Rhodamid, Ferrocyanid, Ferricyanid und Phosphat, angewendet werden. Die Anode besteht aus einem Platindrahtnetz, das elektrolytisch versilbert ist und in rasche Rotation versetzt wird. Bemerkenswert ist besonders, daß auch das Silbercarbonat sich quantitativ bildet, und keine Spur von CO_2 entweicht. Die Kathoden aus Hg hatten die von MYERS vorgeschlagene Form (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1124; C. 1904. I. 1328). Es ist notwendig, die Elektrolyse möglichst rasch nach Beendigung der Zersetzung zu unterbrechen, weil sich sonst unter

Einwirkung des sekundär entstandenen Alkalis an der Anode etwas Silberoxyd bilden kann. Deswegen taucht man bei Beginn der Elektrolyse die Anode nicht vollständig in die Fl.; ist die Stromstärke nur noch sehr klein, so taucht man sie tiefer ein und kann dann die geringsten Spuren von Silberoxyd, die sich etwa gebildet haben, sehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 447–55. April. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON's Lab. of Chem.) SACKUR.

E. Gehrke und O. Reichenheim, *Anodenstrahlen. (Dritte Mitteilung.)* (Cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 76; C. 1907. I. 1525.) Ein Rohr mit mehreren, nacheinander benutzbaren Anoden wird beschrieben. Die Anodenstrahlen stehen senkrecht zu der Fläche, von der sie ausgehen. Die Strahlen sind elektrisch u. magnetisch ablenkbar, sie verhalten sich wie positive, von der Anode angesandte Teilchen; sie entsprechen mutatis mutandis vollständig den Kathodenstrahlen. Außer Salzen gab (unreines!) Na, Schwefeljodid für sich und mit Tellur und Kohlepulver gemischt Anodenstrahlen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 200–4. 15/5. [April.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Lenz, *Über Lichtfilter.* Vf. beschreibt Zus. und Anwendung von Lichtfilterlagg. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 161–72. 4/5. [11/4.*] Berlin.) FRANZ.

P. Gruner, *Allgemeine Übersicht über die radioaktive Zersetzung der Materie.* (Forta. von Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 23. 113; C. 1907. I. 1091.) Die vorliegende Abhandlung enthält die mathematische Entwicklung der RUTHERFORD'schen Theorie, speziell die Berechnung der Zerfallszeiten eines Gemisches von radioaktiven Stoffen. Ein weiteres Kapitel ist den δ -Strahlen gewidmet. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 23. 329–55. 15/4. [19/3.] Bern.) SACKUR.

Joseph de Kowalaki, *Einige Anwendungen der Elektronentheorie auf die Theorie der Phosphorescenz.* (Philos. Mag. [6] 13. 622–26. Mai. — C. 1907. I. 864. Physik. Inst. Freiburg, Schweiz.) SACKUR.

M. A. Rosanoff, *Über das Prinzip der optischen Superposition. II.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 536–39. — C. 1907. I. 864.) BRILL.

Thomas Stewart Patterson und John Kaye, *Studien über optische Superposition. III. Teil.* Die Vf. haben *l*-Menthyl-diäcetyl-*i*-tartrat dargestellt u. seine Drehung in homogenem Zustand, sowie in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Resultate, in Verb. mit den früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 1884; C. 1907. I. 712) erhaltenen, zeigen, daß die Annahme von VAN'T HOFF über optische Superposition nicht aufrecht zu halten ist. Folgende Zusammenstellung gibt die Werte für $[M]_D$:

$[M]_D$	I. l-Menthyl- diäcetyl- d-tartrat	II. l-Menthyl- diäcetyl- l-tartrat	III. Mittel von I. und II.	IV. l-Menthyl- diäcetyl- i-tartrat
Homogen bei 20° .	—256°	—360°	—308°	—274°
In Alkohol . . .	—268°	—367°	—317,5°	—292°
In Benzol . . .	—285°	—313°	—299°	—248°
In Nitrobenzol . .	—238°	—355°	—296,5°	—244°

Sowohl in homogenem Zustand, als auch in Lsg. ist also die Drehung des

i-Tartrats bedeutend größer (d. h. weniger negativ) als die Mittel aus den Werten für d- und l-Tartrat, und das zeigt, daß die von einem gegebenen asymmetrischen Atom herrührende Drehung in einer Verb. mit zwei oder mehr asymmetrischen Radikalen nicht unabhängig ist von der Konfiguration der anderen Gruppen, mit denen dasselbe verbunden ist.

Di-l-menthyl-i-tartrat. Aus 10 g i-Weinsäure und 50 g Menthol mit trockenem HCl-Gas zuerst in der Kälte und dann bei 110–130°. Dickes Öl. — *Di-l-menthyl-diacetyl-i-tartrat*, $C_{28}H_{46}O_8$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Acetylchlorid. Krystalle aus Methylalkohol. F. 129°. D^{140}_D 0,9592. $[\alpha]^{140}_D = -55,44^\circ$. $[\alpha]^{140}_D$ in A. = $-57,2^\circ$ ($\rho = 0,4547$). $[\alpha]^{17,2}_D$ in Bzl. = $-48,12^\circ$ ($\rho = 5,2040$). $[\alpha]^{17,2}_D$ in Nitrobenzol = $-47,73^\circ$ ($\rho = 4,378$). — *l-Menthyl-diacetyl-d-tartrat*. $[\alpha]^{17,2}_D = -44,63^\circ$. $D^{17,2}_D$ 0,9970. (Proceedings Chem. Soc. 23. 89–90. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 705–11. April. Glasgow. Univ.) POSNER.

John Mead Adams, *Bemerkung über ein Spektrum der Röntgenstrahlen aus einer Spektralröhre und über die relative selektive Absorption der Röntgenstrahlen in gewissen Metallen.* (Philos. Mag. [6] 13. 576–78. Mai. — C. 1907. I. 863.) SACKUR.

P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, *Bestimmung der spezifischen Wärme einiger Elemente, Legierungen und Verbindungen zwischen -185° und $+20^\circ$.* Die durch die luftwarme, eingeführte Substanz verdampfte fl. Luft wird gewogen (Ann. der Physik [4] 20. 423; C. 1906. II. 300.)

Na 0,2345	Ti 0,0824	Mo 0,0625	Au 0,0348
Mg 0,2234	Cr 0,0860	Ba 0,0681	Hg 0,0324
Si 0,1234	Fe 0,0948	Ta 0,0328	Tl 0,0379
Ca 0,1574	Ni 0,0918	W 0,0357	
Eis (0 u. -185°) 0,3450	Bzl. 0,1761	KMnO ₄ 0,1411	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,1386

Die letzte Stelle ist nur Rechnungsstelle. Die von anderen Forschern bestimmten spezifischen Wärmen bei höheren Temperaturen werden tabellarisch und graphisch aufgeführt. Bei Hg ist die Schmelzwärme (2,82 g-Kal. pro g) abgezogen, ebenso beim Bzl. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 175–83. 30/4. Aachen. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. W. Foote und L. H. Levy, *Über den Molekularzustand von Salsen, die in geschmolzenen Salsen gelöst sind.* Es fehlen noch Untersuchungen über die Schmelzpunktserniedrigungen von verdünnten Salzschnmelzen; die Vff. suchen diese Lücke auszufüllen, da ja gerade den verdünnten Schnmelzen die größte theoretische Bedeutung zukommt. Als Lösungsmittel wird *Natriumchlorat* gewählt, das bei 255° schmilzt und daher mit dem Beckmannthermometer bequem untersucht werden kann. Zur Berechnung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung wurde zunächst die Schmelzwärme und die spez. Wärme von festem und fl. NaClO₃ bestimmt. Es ergab sich $c_s = 0,581$ und $c_{\text{fest}} = 0,281$, u. die Schmelzwärme = 48,4 cal. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist dann 11500 für 1 g Lösungsmittel. Als gelöste Stoffe dienen eine Reihe von Na-Salsen und die Chlorate von K, Ca, Ba und Ag. Die Molekulargewichte, die aus den Erniedrigungen berechnet wurden, waren nahezu die normalen, es konnte keine merkliche Polymerisation festgestellt werden. Doch ist eine Dissoziation der gelösten Molekeln möglich; diese würde nämlich die Eigendissoziation des Lösungsmittels zurückdrängen und dadurch den F. desselben erhöhen, dann wäre die tatsächlich vorhandene Schmelzpunktserniedrigung größer als die beobachtete, und das aus dieser berechnete Molekular-

gewicht wäre zu groß. (Am. Chem. J. 37. 494—506. Mai 1907. [Des. 1906.] New Haven, Conn.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

F. Beaulard, *Über die Dielektritätskonstanten von Eis und von Wasser bei Temperaturen nahe 0°*. Die DEE. werden mit Hilfe HERTZscher Schwingungen nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 656; C. 1905. II. 1670) beschriebenen Verf. bestimmt. Für reines Eis ist die DE. bei 0° 1,455, also nicht sehr verschieden vom Quadrat des Brechungsexponenten ($n^2 = 1,71$). Wasser nahe bei 0° DE. 3,072. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 904—6. [29/4.*]) BRILL.

Alfred Holt, *Die Zersetzung von Wasserdampf in Berührung mit heißem Platindraht*. Verss. über die Zers. von Wasserdampf an heißem Pt-Draht hatten dem Vf. kleinere Dissoziationsgrade ergeben, als nach den Formeln von NERNST u. VON WARTENBERG zu erwarten waren (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1905. 1; C. 1905. II. 290). Es war daher zu vermuten, daß in der Nähe des heißen Drahtes in einer kälteren Zone eine teilweise Wiedervereinigung des Knallgases eingetreten wäre, und zwar infolge der katalytischen Wirksamkeit von zerstäubtem Pt. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Wasserdampf von dem katalysierenden Dampf weggesaugt und in unmittelbarer Nähe, sowie in einiger Entfernung analysiert. Tritt keine Wiedervereinigung ein, so findet auch keine Diffusion des Knallgases statt, und die Konzentrationen von O₂ und H₂ müssen überall äquivalent sein. Vereinigen sich diese Gase jedoch in einer kälteren Zone, so wird Knallgas nach den kälteren Teilen hindiffundieren, und zwar H₂ rascher als O₂; mithin muß in den kälteren Teilen ein Überschuß von H₂ nachzuweisen sein. Zu den Verss. diente ein großes Glasgefäß von 4 l Inhalt, in dessen Mitte sich der elektrisch erhitete Pt-Draht von 5 cm Länge befand. Folgende Tabelle enthält im Aussuge die Dissoziationsgrade, für 760 mm Druck berechnet:

I.		II.	
T absol.	% Diss.	T absol.	% Diss.
1220	0,001 08	1350	0,001 75
1640	0,024 6	1560	0,015 8
1760	0,047	1770	0,038 8
		2030	0,068

I. und II. wurden mit 2 verschiedenen Drähten ausgeführt und zeigen gute Übereinstimmung. Die Werte sind besonders bei den hohen Temperaturen viel niedriger, als die von NERNST und WARTENBERG u. auch von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1357; C. 1907. I. 6) erhaltenen. Trotzdem konnte nach der oben skizzierten Versuchsanordnung keine Spur einer Wiedervereinigung nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] 13. 630—35. Mai. Manchester. Univ.) SACKUR.

E. Paternò und A. Mazzucchelli, *Über die blaue Farbe des Schwefels und einiger seiner Verbindungen*. Vf. haben die Frage der Blaufärbung, die Rhodankalium beim Schmelzen annimmt, sowie ähnliche Erscheinungen bei anderen Schwefelverbh. näher erforscht. Bei einer Wiederholung der Verss. von ORLOW (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 33. 397—400; C. 1901. II. 522. 523) über die B. der grünen Modifikation von Schwefel durch Einw. von S₂Cl₂ auf CdS bei Ggw. von

Toluol beobachteten Vff. eine Blauviolettfröbung der Substanz statt einer Grönföbung. S_2Br_2 wirkt in gleicher Weise, aber erst bei längerem Kochen unter B. einer dunkelgrönen Substanz, wöhrend S_2J_2 völlig inaktiv ist. S_2Cl_2 und H_2S wirken in Toluollsg. nur langsam aufeinander ein unter B. von gewöhnlichem Schwefel. — Vff. haben sodann die Rk. von CARAVES-GIL, Blauföbung bei Zusatz von Alkalipolysulfiden zu sd. A. oder Aceton, näher studiert. Mit 95° ig. A. entsteht in der Wärme schon bei Zusatz von Spuren von Polysulfiden (K- oder Nabesser als NH_4 -Polysulfide) eine Blau-, bei Zusatz größerer Mengen eine Grö-, in der Kälte eine Gelbföbung. Die besten Resultate erhält man bei Zusatz von Kalumpolysulfid in alkoh. Lsg. zu sd. Aceton. Bei -80° liefert z. B. auch Aceton nur eine Gelbföbung. Alle diese Föbungen verschwinden beim Stehen an der Luft. KSH gibt mit mit S gesättigtem Aceton ebenfalls eine Blauföbung, wöhrend ein Zusatz von Bsl. oder Toluol eine solche in Gelb verwandelt. Acetonitril, Amylalkohol, Dichlorhydrin, Phenol, Äthylendioxyd geben nur eine Gelbföbung, Isobutylalkohol gibt eine Blauföbung in der Wärme, Glycerin erst bei $120-130^\circ$; Pyridin liefert mit Polysulfiden eine Grönföbung, bei Überschuß derselben eine ziemlich beständige Gelbbraunföbung.

Aus diesen und weiteren Verss. mit Aminen und dergl. folgern Vff., daß die blaue oder gröne (Mischung von Blau + Gelb) Föbung nur von mit W. mischbaren Fl. hervorgerufen wird, und daß die zuerst von CARAVES-GIL beobachteten Erscheinungen ohne Zweifel einer besonderen, aber begrenzten Dissoziation des Alkalipolysulfids zuzuschreiben sind. Dafür spricht auch, daß man durch Erhitzen, d. h. durch erhöhte Dissoziation, die Blauföbung auch bei den Lösungsmitteln hervorrufen kann, bei denen eine solche, wie z. B. beim Glycerin, in gewöhnlicher Temperatur nicht eintritt. Daß die Dissoziation keine vollständige, dafür spricht, daß Pyridin, Äthylamin etc., die mit der den Polysulfiden entsprechenden S. Salze zu bilden vermögen, beständigere Föbungen liefern, daß dagegen W. mit seinem so großen Dissoziationsvermögen keine Föbung bedingt. Jedenfalls geht aus den Unters. hervor, daß es sich bei der Rk. von CARAVES-GIL nicht um die Abscheidung von S in einem besonderen allotropen Zustande handelt. Im Einklang hiermit erhielten Vff. bei einer Wiederholung des Vers. von MÜLLER und NOWAKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3779; C. 1906. I. 9) bei Ersatz des W. durch A., Aceton oder Pyridin keine Blauföbung. Die Absorptionsspektren von Polysulfiden in organischen Solvenzien (AA., Aceton, Pyridin, Äthyl-, Allylamin etc.) zeigen untereinander, sowie mit dem Spektrum von geschm. Rhodankalium und von S, gel. in SO_2 , große Ähnlichkeit. — Verss., die Existenz einer allotropen blauen Modifikation von S durch Erhitzen desselben in einem Quarzgefäß bei 1400° zu ergrönden, ergaben keine einwandfreien Resultate. S liefert bei hoher Temperatur anscheinend eine blaue Luminescenz wie z. B. Joddampf; dieselbe wurde auch in einer CO_2 , aber nicht in einer SO_2 -Atmosphäre beobachtet.

Rhodankalium, F. des 95° ig. A. umkrystallisierten Prod. $172,3^\circ$, bildet geschm. eine farblose Fl., die bei 430° sich blau zu fäben beginnt, allmählich dunkler wird und beim Abkühlen gegen 300° , rascher bei 200° sich wieder entfärbt und auch beim schnellsten Abkühlen immer weiß und unverändert erstarrt. Bei 500° wird es rot, ebenfalls ohne S-Abscheidung, erstarrt dann aber zu einem gelben Prod. KCNS verliert, im Porzellanschiffchen im O-Strome erhitzt, etwas an Gew. ($0,6\%$), weit mehr (5% in $\frac{1}{4}$ Stunde) bei höherer Temperatur unter B. von Sulfat u. Polysulfid. Wie KCNS verhält sich NaCNS, F. 287° , wöhrend $Ba(CNS)_2$ sich beim Erhitzen gelb färbt und sich zers. Geschm. $KC_2H_3O_2$ und KCNS sind mischbare Fl., die einen eutektischen Punkt bei 123° zeigen und gegen 300° sich zers. und schwärzen. Entgegen ORLOW, nach dem KCNS auch bei Ggw. von KOH sich blau färbt, beobachteten Vff. Entw. von NH_3 und B. von Polysulfiden. KCN, ll. in

KCNS über 400°, zeigt bei etwa 150° einen eutektischen Punkt, KJ, in geschm. KCNS wl. bei niederer, mehr bei höherer Temperatur, zeigt einen solchen bei 160° (KBr bei 160,3°). Gegen 350° färbt sich die Mischung von KCNS mit KJ oder KBr blau. KCl zeigt einen eutektischen Punkt bei 165°, KF bei 155° u. Ba(CNS)₂, dem KCNS zugefügt, bei 155°. K₂SO₄ u. K₂HPO₄ beeinträchtigen kaum die Blaufärbung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16. I. 465—476. 7/4.) ROTH-Osthen.

Charles Macdonald Carson, *Über amorphen Schwefel: Untersuchung der beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamische Isomere.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 499—517. — C. 1907. I. 927.) BRILL.

Robert Marc, *Über das Verhalten des Selenes gegen Licht und Temperatur.* IV. u. V. Mitteilung. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 446; C. 1906. 2. 1381.) Die Verschiedenheit der vom Vf. aufgefundenen polymorphen Formen des grauen kristallinen Se ließ sich durch mkr. Beobachtungen u. durch Löslichkeitsunterschiede in CS₂ noch weiter sicherstellen. Das bis 140° in dünner Schicht erhitzte Se ist eine hellgraue, feinkörnig kristallinische M. von gleichmäßig runden Körnchen, während das bei 200° erhaltene mehr längliche Kryställchen aufweist. Die allmähliche Umwandlung der einen Form in die andere ließ sich durch mkr. Beobachtung verfolgen. Unterhalb 200° verläuft sie sehr langsam.

Die Lichtempfindlichkeit des Se. Amorphes Se bildet durch Erhitzen zunächst die nichtleitende kristallinische Form A, die bei 200° in die leitende Form B übergeht. Diese wird jedoch nicht rein, sondern im Gleichgewicht zwischen A u. B erhalten. Durch Abschrecken kann das Verhältnis A : B¹⁰⁰ für gewöhnliche Temperatur unverändert in gut leitendem Zustande erhalten werden. Allmählich findet aber Umsetzung des Gebildes in das für Zimmertemperatur gültige Gleichgewicht statt, was mit Leitfähigkeitsabnahme verbunden ist. Dieser Vorgang kann katalytisch beschleunigt werden. Die Umwandungsverhältnisse sind im Original graphisch veranschaulicht. Es ließ sich ferner nachweisen, daß die Lichtempfindlichkeit eine Eigenschaft des Se und nicht durch Verunreinigungen bedingt ist, denn auch bestgereinigtes Se ist lichtempfindlich. Die Wrkg. ist eine reine Lichtwirkung. Die umgebende Atmosphäre hat keinen Einfluß, solange Feuchtigkeit ferngehalten ist. Die Lichtwirkung ist ein umkehrbarer photochemischer Prozeß u. besteht in einer Verschiebung des Dunkelgleichgewichts in der gleichen Richtung wie durch Erwärmung. Stark unterkühlte Präparate (silberhaltige und silberfreie) besitzen keine Lichtempfindlichkeit. Bei Annäherung an das Dunkelgleichgewicht werden sie lichtempfindlich. Das Gleichgewicht: Se₂ ⇌ Se₄, im Dunkeln auf Seite A, wird im Licht nach B verschoben. War die Umwandlung schon weiter fortgeschritten, so bewirkte Belichten ein verlangsamtes, Verdunkeln ein beschleunigtes Fallen der Leitfähigkeit. Nach einigen Stunden bewirkte Belichten eine wesentliche Zunahme der Leitfähigkeit. Daß der Lichteffect am Se nicht Wärmewrkg., sondern eine solche des Lichtes ist, ist daraus zu entnehmen, daß die vom Gleichgewicht einigermaßen entfernten Präparate beim Erwärmen stets zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit zeigten, aber trotzdem bedeutend lichtempfindlich waren. Nach den Messungen ist es wahrscheinlich, daß die durch Licht bewirkte Umwandlung sich nur auf sehr dünne Schichten erstreckt, u. daß eine Diffusion der umgewandelten Teilchen der Oberfläche nach dem Innern stattfindet, wo Umwandlung in das Dunkelgleichgewicht statthat, während die an die Oberfläche gelangenden Teile sofort den Lichtzustand annehmen. Für die Konstruktion empfindlicher Selenzellen ergeben sich folgende Forderungen: 1. Zusatz von Ag oder einem anderen Katalysator. 2. Vollständige Umwandlung bei 200°. 3. Vorahme der Umwandlung in einer möglichst trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre.

4. Vollständiges Erreichen des Gleichgewichts bei Zimmertemperatur. 5. Möglichst dünne Schicht. 6. Anordnung der Elektroden, so daß die Lichtstrahlen auf Stellen größter Stromdichte fallen. 7. Präparate vor Feuchtigkeit schützen.

Am Schluß nimmt Vf. Bezug auf die Arbeit von SCHROTTs (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. IIa. 1; C. 1907. I. 8) und stellt eine wesentliche Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse fest. Unrichtig ist aber die Behauptung, daß Form A nur durch Krystallisation des Se aus Kaliumselenid in reinem Zustande hergestellt werden kann. Die negativen Werte der Dunkelheit zwischen 150—100° sind nicht recht erklärlich. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 298—318. 17/4. [2/2.] Jena. Mineral-Geolog. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Guido Goldschmidt, *Über die Darstellung wasserfreier Flußsäure*. Vf. teilt mit, daß zur Herst. von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure statt der bisher verwendeten Platingefäße zweckentsprechend auch Kupfergefäße angewendet werden können. Sein Assistent Dr. HÖNIGSCHMID erhielt bei der Dest. des nach Vorschrift vorbehandelten Kaliumhydrofluorids aus diesem App. ein farbloses, einwandfreies Destillat wasserfreier Flußsäure, ohne daß dabei die kupferne Blase erkennbar angegriffen wurde. (Monatshefte f. Chemie 28. 297—98. 11/5. [14/2.] Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

F. Haber u. R. Le Rossignol, *Über das Ammoniakgleichgewicht*. Veranlaßt durch eine briefliche Mitteilung von NERNST im Herbst 1906, wonach dieser bei niedrigerer Temperatur und sehr viel höherem Druck NH_3 aus den Elementen in 3—4-mal kleinerer Ausbeute als berechnet erhielt, suchten Vff. das früher von HABER u. VAN OORDT (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 111; 44. 341; 47. 42; C. 1906. I. 495. 1300; II. 1311) bei ca. 1000° nur der Größenordnung nach bestimmte NH_3 -Gleichgewicht genauer zu ermitteln.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie früher. Als Katalysatoren dienten Fe aus Oxyd oder Oxyduloxalat, elektrolytisches Cr, elektrolytisches Manganamalgam auf gereinigtem (tagelanges Auskochen mit konz. HCl, 10-stündiges Ausglühen bei 1000° im H_2 -Strom) Asbest, Ni aus Nitrat auf Kieselsäure (aus SiCl_4 und W.). Das NH_3 wurde mit Jodeosin nach MYLIUS und FOEBSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1482; C. 91. II. 278) titriert. Die Gleichgewichtskonstante für konstanten Druck $K_p = p_{\text{NH}_3} / (p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2})$ vereinfacht sich zufolge den Versuchsbedingungen ($p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{N}_2}$ u. $p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = \text{Gesamtdruck}$) zu $p_{\text{NH}_3} = K_p \cdot 0,3248 P_z^2$, bzw. $K_p \cdot 0,3248 P_B^2$ (P_z Druck im Zersetzungs-, P_B Druck im Bindungsrohr); Mittelwerte für 10°. K_p bei 1000° 1,48, 930° 2,00, 850° 2,79, 800° 3,34, 750° 4,68, 700° ca. 6,8.

Die Werte lassen sich thermodynamisch überraschend gut unter der Voraussetzung darstellen, daß die Wärmetönung des NH_3 (12000 cal.) bei konstantem Druck unabhängig von der Temperatur ist, wie eine Berechnung (s. Original) nach der Gleichung: $\log K_p = \frac{12000}{4,57 T} + \frac{\text{konst.}}{4,57}$ zeigte (die Konstante wurde zu —26,93 angenommen). Eine vollkommene thermodynamische Behandlung würde eine Kenntnis der spezifischen Wärme des NH_3 bei höheren Temperaturen verlangen. Der von NERNST (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397) vorgeschlagene Ausdruck: $\log K_p = \frac{12000}{4,571 T} - 1,75 \log T - 1,3$ läßt sich durch Zufügen des linearen Gliedes $+ 0,000651 T$ zur rechten Seite mit den Beobachtungen in nahe Übereinstimmung bringen. Dem NH_3 würde damit eine

mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck von $9,5 + 0,004175 T$ per Mol. beigelegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2144—54. 11/5. [29/4.] Karlsruhe. Inst. f. Phys. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

J. Franck u. R. Pohl, *Die Ionenbeweglichkeit in Helium*. Die Vff. benutzen die Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 69; C. 1907. I. 1525 beschriebene Apparatur. Das He ist aus Cleveit dargestellt und mit Cocosnußkohle in fl. Luft, mit der fl. KNa-Legierung und mit frisch ausgeglühtem Pt-Mohr in fl. Luft von fremden Gasen gereinigt; es ist vollkommen frei von H_2 . Die gefundenen Beweglichkeiten sind sehr hoch: $U_- = 5,09$ cm/Sek., $U_+ = 6,31$ cm/Sek.; d. h. nur etwa 20% kleiner als in H_2 . Der Satz von LENARD, daß die Beweglichkeiten der Gasionen der Wurzel aus dem Mol.-Gew. umgekehrt proportional sind, stimmt nur angenähert. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 194—99. 15/5. [März.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Grüneisen, *Die elastischen Konstanten der Metalle bei kleinen Deformationen*.

1. *Der dynamisch und statisch gemessene Elastizitätsmodul*. Die Elastizitätsmoduln von Metallstäben wurden nach 2 dynamischen Methoden, durch Beobachtung von freien Transversal- und freien Longitudinalschwingungen, und nach einer statischen optischen Methode gemessen, nämlich durch Verschiebung von HAIDINGERschen Ringen. Diese entstehen bekanntlich durch Interferenz, wenn monochromatisches Licht durch eine planparallele Schicht hindurchtritt, deren Grenzflächen das eintretende Licht teils durchlassen, teils reflektieren. Es wurden daher 2 schwach versilberte Glasflächen so mit dem Stabe verbunden, daß sie eine planparallele Luftschicht von wenigen mm Dicke begrenzen und andererseits die Abstandsänderung zweier entfernter Stabquerschnitte bei der Dehnung mitmachen. Durch Beobachtung der Verschiebung der Interferenzringe konnte die Dehnung bis auf etwa 10^{-7} cm genau gemessen werden. Diese Methode übertrifft also die älteren dynamischen an Genauigkeit und gestattet daher, den Grenzwert des Elastizitätsmoduls für kleine Dehnungen festzustellen. Die Verss. wurden mit Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen, Stahl, Konstantan, Manganin, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wismut, Rhodium, Palladium, Platin, Iridium, Gußeisen und Rotguß ausgeführt, die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Der Vergleich der 3 Methoden ergab, daß die nach 2 und 3 erhaltenen Zahlen übereinstimmen, also als die richtigen anzusehen sind. Für Legierungen gilt die Mischungsregel im allgemeinen nicht, besonders hervorzuheben ist, daß die Anwesenheit von chemisch gebundenem Kohlenstoff im Eisen auf dessen Elastizitätsmodul einen verhältnismäßig geringen, die von freiem Graphit jedoch einen stark vermindernenden Einfluß ausübt. Von allen bisher untersuchten Metallen u. Mineralien besitzt Iridium den größten Elastizitätsmodul. (Ann. der Physik [4] 22. 801—51. 2/5. [1/3.] Phys. Techn. Reichsanstalt Charlottenburg.) SACKUR.

W. Ellis Williams, *Über den Einfluß von Zug auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen*. Der Einfluß von Druck auf den Widerstand der Metalle ist neuerdings von LUSSANA (Nuovo Cimento [4] 10. 73) und LISSELL (Dissert. Upsala 1902) untersucht worden. Da ihre Ergebnisse nur qualitativ darin übereinstimmen, daß der Widerstand mit wachsendem Druck abnimmt, sonst aber beträchtlich voneinander abweichen, wurden neue Verss. über diesen Gegenstand aufgenommen, u. zwar bis zu Drucken von 1500 Atm. an Drähten von Manganin, Blei, Aluminium und Wismut; an letzterem wurde auch der Einfluß eines starken Zuges untersucht. In Übereinstimmung mit LISSELL wurde gefunden, daß der Widerstand sich annähert proportional dem Drucke ändert, u. zwar nach folgenden Koeffizienten:

Metall	Druck: $\frac{dR}{R} \cdot 10^4$ pro Atm.	Zug = $\frac{dR}{R} \cdot 10^4$ pro g/q _{mm}
Pb	—143	
Al	— 38,5	
Bi	+197	—0,535
Manganin	+ 22,7	

(Philos. Magazine [6] 13. 635—43. Mai. München. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Henri Moissan, *Untersuchungen über das Ammonium*. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 6. 490; C. 1902. I. 296.) Das Ammoniumamalgam kann durch Einw. von Na-Amalgam auf ein Ammoniumsalz oder durch Elektrolyse eines feuchten Ammoniumsalzes unter Verwendung einer Hg-Kathode erhalten werden. — Läßt man Na-Amalgam in Ggw. von fl. NH_3 bei -40° auf NH_4Cl oder NH_4J einwirken, so erhält man ein beständiges Amalgam, welches man von dem fl. NH_3 trennen und mit Ä. waschen kann, und welches sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von genau 1 Vol. H auf 2 Vol. NH_3 zers. Diese Rk. ist jedoch nur in Ggw. von überschüssigem Na möglich. Das Ammoniumamalgam ist selbst bei -40° nicht mehr existenzfähig, wenn der Na-Überschuß, z. B. durch wiederholtes Waschen mit einer Lsg. eines Ammoniumsalzes in fl. NH_3 , entfernt wird. Die Gleichung: $\text{NaHg} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Hg}$ ist also falsch; das Na beteiligt sich an der Rk.

Das durch Elektrolyse nach dem Verf. von H. DAVY aus 3 g Hg mit Hilfe eines Stromes von 110 Volt und 10 Amp. gewonnene Amalgam schäumt rasch und bildet unter dem Einfluß des Stromes blaue Fäden, die in den Spalten des Ammoniumsalzes weiter wachsen u. sich beim Aufhören des Stromes fast augenblicklich zers. Dieses Amalgam kann, wenn man bei -40° arbeitet, derart angereichert werden, daß es bei seiner Zers. pro 2—3 g Hg etwa 10 cem H liefert; in dem konzentrierten Zustande nimmt es eine deutlich blaue Färbung an.

Dieser blaue Körper kann erhalten werden, entweder durch Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniumquecksilberjodid in fl. NH_3 , oder vor allem durch Elektrolyse einer Lsg. von 3 g NH_4J u. 0,5 g HgJ_2 in 20 cem W. bei -40° unter Verwendung eines Stromes von 110 Volt und 2,5 Amp. Anode und Kathode bestehen aus zwei Platinblättchen. Die Elektrolyse wird in einer auf -30° abgekühlten, gläsernen U-Röhre vorgenommen; an der Anode scheidet sich Jod ab, welches sich rasch in der umgebenden Fl. löst, während sich an der Kathode eine M. von blauen Fäden bildet. Beim Unterbrechen des Stromes zers. sich dieser blaue Körper sofort unter Entw. von H und B. einer grauen Wolke von Hg. Der unbeständige blaue Körper ist in Hg l.; zur Herst. einer solchen Lsg. hängt man die Elektrode, während der Strom noch geschlossen ist, in Hg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 790—91. [15/4.].) DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über einige Eigenschaften der Alkali-oxyde*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 592. 1152; C. 1907. I. 10. 610.) Es empfiehlt sich, bei der Darst. des Rb_2O , K_2O und Na_2O das Silberschiffchen wegzulassen und die Oxydation u. Dest. des Alkalimetalles direkt in der Glasröhre vorzunehmen. Man erhält dadurch das Rb_2O in ziemlich großen Oktaedern, das K_2O und Na_2O z. T. in mkr. Oktaedern. Das *Rubidiumoxyd* ist in der Kälte blaßgelb, in der Hitze goldgelb, das *Kaliumoxyd* bei gewöhnlicher Temperatur weiß, bei 200° hellgelb, das *Natriumoxyd* auch in der Hitze kaum gelblich gefärbt. Beim Erhitzen über 400° verhalten sich die genannten 3 Oxyde wie das *Cæsiumoxyd*, ebenso bei der

Einw. von fl. NH_3 ; bei Na_2O verläuft die letztere Rk. äußerst langsam. Durch H werden die 4 Oxyde zu einem äquimolekularen Gemisch von Hydrat und Hydrür reduziert, welch letzteres sich beim Erhitzen des Gemisches im Vakuum über 300° zersetzt.

Fluor vereinigt sich erst bei gelindem Erwärmen mit den Oxyden unter Lichterscheinung, ebenso Chlor, Jod ruft beim Erhitzen mit den Oxyden im Vakuum lebhaft Glüherscheinungen ohne Gasentw. hervor; das Reaktionsprod. gibt mit W. eine farblose Lsg., aus der verd. SS. Jod fallen. Die Absorption von trockenem O durch das Ca_2O beginnt erst gegen 150° und führt direkt zum Peroxyd Ca_2O_4 . S bildet beim gelinden Erhitzen in lebhafter Rk. Polysulfid und Sulfat. Bor und Zuckerkohle reagieren erst oberhalb 400° , W. vereinigt sich mit den Oxyden augenblicklich unter Feuererscheinung und Spritzen. In absol. A. ist das Ca_2O unter beträchtlicher Wärmeentw., das K_2O und Na_2O dagegen weit langsamer l. SO_2 reagiert mit dem Ca_2O bei gelindem Erhitzen unter Entflammung und B. von Sulfid und Sulfat; H_2S bewirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Rk. unter Feuererscheinung. Trockene CO_2 wird erst gegen 300° unter B. von Carbonat absorbiert. D°. des Na_2O 2,25, des K_2O 2,32, des Rb_2O 3,72, des Ca_2O 4,78.

Caesium- u. Rubidiumoxyd absorbieren bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum in Ggw. der betreffenden Alkalimetalle Dämpfe der letzteren, wobei sich das Ca_2O schwarz, das Rb_2O kupferig färbt; Erhitzen auf 60 – 80° genügt bereits, um das absorbierte Metall wieder zu entfernen und die ursprüngliche Färbung der Oxyde wieder herzustellen. Analoge Erscheinungen zeigen sich in weniger auffallender Weise auch beim K_2O , während sie beim Na_2O nicht beobachtet wurden. Die Dämpfe der Alkalimetalle scheinen sich übrigens im Vakuum nur sehr langsam zu verteilen, da eine Einschnürung der Röhre genügt, um die Metaldämpfe fast vollständig zurückzuhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 753–56. [8/4*].)

DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über die höheren Oxyde des Rubidiums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1533; C. 1906. II. 410.) Läßt man in der beim Cs angegebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1149; C. 1906. II. 92) bekannte Mengen O auf eine gewogene Menge Rb einwirken, so erhält man nacheinander das *Rubidiumdioxyd*, Rb_2O_2 , *Rubidiumtrioxyd*, Rb_2O_3 und *Rubidiumperoxyd*, Rb_2O_4 . Das bereits vom Vf. l. c. beschriebene Dioxyd ist eine gelblichweiße M., die gegen 600° zu einer braunen FL. schm. u. beim Erkalten zu einer gelblichen, aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Bei weiterer Einw. von O bleibt das Reaktionsprod. auch nach dem Wiedererstarren braun u. wird schließlich völlig schwarz, welche Färbung es bis nahe zum Peroxyd beibehält. Dieses Peroxyd ist in Übereinstimmung mit den Angaben von ERDMANN und KÖTHNER gelb, aber nur dann, wenn es unter n. Druck in einer O-Atmosphäre im geschmolzenen Zustande erhalten worden und auch darin erkaltet war. Wird das Peroxyd dagegen im Vakuum erhitzt, so verliert es O und geht, wenn es auf 550° gehalten und der freiwerdende O ständig entfernt wird, in schwarzes Trioxyd, D°. 3,53, F. unterhalb 500° , über. Gleichzeitig mit der Dissoziation geht auch eine Verflüchtigung von Per- oder Trioxyd vor sich. Einfacher läßt sich das Trioxyd durch Erhitzen von Rb mit der theoretischen Menge O bis zum Schmelzen erhalten. Das Trioxyd ist in W. rasch l. unter Entw. von O u. B. von H_2O_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 920–22. [29/4*].)

DÜSTERBEHN.

Carl Bürgel, *Kritische Betrachtungen über die elektrolytische Gewinnung des Calciums*. Eingehende Besprechung der wichtigsten neueren Verfahren zur elektrolytischen Darst. von metallischem Calcium u. seiner physikalischen u. chemischen

Eigenschaften. (Elektrochem. Ztschr. 13. 209—11. 237—39. 262—66; 14. 11—14. 23—32. Jan.—Mai.) SACKUR.

Hugo Ditz, *Zur Kenntnis des Chlorkalks*. Vf. weist die Kritik seiner Arbeiten seitens SCHWARZ (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 138; C. 1907. I. 696) zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 754—57. 3/5. [18/2.] Brünn. Techn. Hochsch.) FRANZ.

J. D'Ans, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate II. Ein saures Calciumnatriumsulfat* (I. Mitteilung, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 356; C. 1906. II. 490). Gelegentlich einer Unters. des Wattervillits, welcher wahrscheinlich ein saures Sulfat ist, ist Vf. auf ein saures Calciumnatriumsulfat gestoßen. In eine gesättigte Lsg. von Na_2SO_4 in H_2SO_4 wurde bei Zimmertemperatur Glaubertit eingetragen; beim allmählichen Verdünnen der Lsg. mit 10%iger H_2SO_4 schieden sich nach einigen Tagen büschelförmig angeordnete, doppelbrechende Nadeln aus, die mit W. sich fast momentan zersetzten unter B. von Gips. Das so sich gebildete Calciumdoppelsalz rötete Lackmus sehr stark. Die Mutterlauge hatte folgende Zus.: Na_2SO_4 : 27,80%, H_2SO_4 : 19,05%. Zur Darst. im größeren Maßstabe benutzte Vf. 700 g dieser Lsg. u. ließ sie mit 40 g Gips längere Zeit stehen. Das Existenzfeld dieses sauren Doppelsalzes wurde für 25° festgelegt. Die Best. des Grenzpunktes: Gips — Saures Doppelsulfat in einer Lsg., die an Na_2SO_4 10 aq. gesättigt war, ergab auf 1000 g Lsg. 1,744 Mol. Na_2SO_4 , 0,459 Mol. H_2SO_4 , 0,012 Mol. CaSO_4 (Grenzlg. I.). In dieser Lsg. wandelt sich auch Glaubertit in das neue Salz um. Noch über den Grenzpunkt $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ hinaus, ist das saure Calciumnatriumsulfat stabil, bei höheren H_2SO_4 -Konzentrationen erfüllt es allmählich unter Wasserverlust, wohl unter B. von Anhydrit. Die Best. des Grenzpunktes von Gips-Doppelsulfat im Felde, das an Na_2SO_4 ungesättigt ist, ergab auf 1000 g Lsg. 1,547 Mol. Na_2SO_4 , 1,825 Mol. H_2SO_4 (Grenzlg. II.). Diese Lsg. benutzte Vf. auch als Ausgangslsg. Die Analysen des neuen sauren Doppelsulfats ergaben stets einen schwankenden Gehalt an freier H_2SO_4 in den Salzen verschiedener Darst., u. deshalb wäre es möglich, daß eine isomorphe Mischung vorläge. Zur systematischen Unters. dieser Frage wurden je etwa 300 g Lsg., die angenähert den Grenzlgg. I., II. u. der Grenzlg. $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (Grenzlg. III.) entsprachen, mit 10 g Gips versetzt u. mehrere Tage bei öfterem Durchschütteln stehen gelassen. Die Ergebnisse, die Vf. im Original in einer Tabelle zusammenstellt, zeigen, daß der H_2SO_4 -Gehalt des Salzes mit steigendem H_2SO_4 -Gehalt der Mutterlauge steigt. Der Prozentgehalt an W. bleibt fast konstant, während Kalk u. H_2SO_4 -Gehalt voneinander abhängig sind, so daß auf 1 Mol. H_2SO_4 , das in die Verb. eintritt, fast genau 2 Mol. CaSO_4 austreten, u. 1 Mol. Na_2SO_4 eintritt. Die Verb., die entsteht und wahrscheinlich den einen Bestandteil der isomorphen Mischung bildet, ist $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Am besten läßt sich diese isomorphe Mischung durch die empirische Formel: $x \text{ Ca}_2\text{Na}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausdrücken, wobei x von etwa 3 bis 1,6 im untersuchten Gebiet geht. Die aus Lsg. II. erhaltenen Salze zeigen einen deutlich verschiedenen Habitus von dem Produkt aus Lsg. III. Letzteres stellt kurze, schwere Prismen dar, die aber noch die strahlige Anordnung der Einzelindividuen erkennen lassen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 419—22. 4/5. [16/3.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

Morel Kahn, *Über die Bildungstemperatur des Strontium- und Bariumcarbids*. (Vgl. H. MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 243; C. 1904. I. 709.) Das Erhitzen des Oxydkohlegemisches wurde ebenfalls in einem kleinen Kalkofen vorgenommen, jedoch benutzte Vf. keine SiO_2 -Röhre, sondern verfuhr wie folgt. Das Gemisch aus 10,3 g SrO u. 3,6 g Zuckerkohle, bzw. aus 7,7 g BaO u. 1,8 g Zucker-

kohle brachte Vf. in einen Graphittiegel, verschloß diesen mit einem Deckel aus gleichem Material, setzte den Tiegel in einen Kalktiegel, verschloß auch diesen und füllte den Zwischenraum zwischen den beiden Tiegelwandungen mit Zuckerkohle aus. Erhitzt wurde 20, bezw. 25 Minuten auf eine Temperatur, die den F. des Pt mindestens erreichte. Hierbei trat ein Schmelzen des Prod. nicht ein, wohl aber bildete sich Carbid. Die Bildungstemperatur des Strontium- u. Bariumcarbids liegt also in der Nähe des F. des Platins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 913–15. [29/4*].) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Reduktion der Magnesia durch Kohle*. Um den Beweis für die bei der Temperatur des elektrischen Ofens eintretende Reduktion der Magnesia zu erbringen, hat Vf. zunächst die Flüchtigkeit des MgO für sich und im Gemisch mit Zuckerkohle studiert und festgestellt, daß das MgO nach 7 Min. langem Erhitzen durch einen Strom von 700 Amp. u. 110 Volt in lebhaftes Sieden gerät, daß aber bei weniger langem Erhitzen sich aus dem Gemisch mit Zuckerkohle 3–4 mal mehr MgO verflüchtigt, als aus dem reinen MgO, was auf die Mitwirkung einer Reduktion schließen läßt. In der Tat ergaben weitere Vers., daß die Magnesia im elektrischen Ofen ohne Zweifel durch Kohle unter B. von Mg u. Magnesiumcarbid reduziert wird. Diese beiden Prodd., das Mg und sein Carbid, werden indessen durch die Einw. der Ofengase zum größten Teil zu MgO u. fein verteiltem Kohlenstoff zers. Die Temperatur, bei der sich die Reduktion des MgO vollzieht, liegt in der Nähe des Kp. dieser Verb., möglicherweise sogar etwas über letzterem, so daß die Reduktion nur zwischen den dampfförmigen Körpern vor sich gehen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 799–801. [15/4*].) DÜSTERB.

Marcel Houdard, *Über das Aluminiumsulfid und seine Verbindungen mit dem Mangan- und Eisensulfid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1230; C. 1907. I. 694.) Aluminiumsulfid wird im elektrischen Ofen durch Kohle nicht reduziert und löst letztere ebensowenig auf. Beim Erhitzen von Al mit MnS oder FeS im H₂S-Strom bildeten sich zwei mit den Aluminaten vergleichbare Doppelverb. von der Zus. Al₂S₃Mn u. Al₂S₃Fe, die indessen in meßbaren Einkrystallen schwer zu erhalten waren. Diese Körper sind ohne merkliche Wrkg. auf den polarisierten Lichtstrahl und zeigen kubische und oktaedrische Zuspitzungen. In Ggw. eines MnS-Überschusses konnte das *Mangansulfid* in Form grüner Krystalle isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 801–4. [15/4*].) DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und Eigenschaften einer neuen Abart des Chroms*. Nach den Beobachtungen von MOISSAN löst Cu in der Hitze etwas Cr auf. In der Hoffnung, auf diese Weise das überschüssige Cr zu entfernen u. zu krystallinischen Borchromverb. zu gelangen, erhitze Vf. Borchromschmelzen mit einem großen Überschuß an Cu 3–4 Minuten auf den Kp. des letzteren, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Beim Behandeln der M. mit HNO₃ erhielt er eine Kupfernitratlg., welche nur sehr wenig Chromnitrat und keine Borsäure enthält, sowie einen Rückstand in Form einer schwärzlichen, schwammigen M., die beim Waschen mit W. plötzlich ein glänzendes, metallisches Aussehen annahm, während das W. sich gleichzeitig dunkelbraun färbte. Diese glänzende, schwammige M. bestand aus feinen Fäden und sternförmig oder farnblättrig gruppierten Krystalliten von metallischem Chrom, l. in HCl unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes von geschmolzenem, sehr dichtem, dunkelgrünem Chromoxyd. Die braungefärbten Wässer enthielten anscheinend ein Chromoxydul in Lsg., welches seine B. vermutlich einer Oxydation des Cr durch die im Cu bei hoher Temperatur gel. Gase verdankte.

Die gleiche Abart des Chroms erhält man, wenn man kohlenstoffhaltige Chromschmelzen oder auf aluminothermischem Wege hergestelltes, ziemlich reines Cr mit überschüssigem Cu im elektrischen Ofen erhitzt, während zu dem gleichem Zweck, wenn das Erhitzen im Windofen erfolgt, nur das letztgenannte, reinere Cr verwendet werden kann.

Das schwammige Chrom besitzt die D¹¹. 7,1 und die chemischen Eigenschaften des geschmolzenen, reinen Cr, unterscheidet sich aber von letzterem durch eine größere Reaktionsfähigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verbrennt es, in eine Flamme gebracht, wie Zunder. Mit O reagiert es gegen 300° unter sehr lebhaften Glüherscheinungen, beim Erhitzen in einer N-Atmosphäre auf helle Rotglut geht es in eine zerreibliche, bronzefarbene M. über, die nicht mehr als 80–90%, Cr enthält und in h. HCl unter Entw. von H u. N u. B. einer kleinen Menge von NH₄Cl l. ist. Konz. HCl greift die neue Chromabart in der Kälte, verd. HCl in der Hitze an, konz. H₂SO₄ reagiert lebhaft mit dem Metall, HNO₃ ist ohne Wrkg. auf dasselbe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 915–17. [29/4^r.]) DÜSTERREHN.

R. F. Weinland und Max Fiederer, *Über Verbindungen des fünfwertigen Chroms*. III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4042; C. 1907. I. 218.) Auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse hielten es die Vff. für wahrscheinlich, daß die von MEYER u. BEST durch Einleiten von HCl in eine Leg. von CrO₃ u. Pyridin in Eg. dargestellte Verb. in braungoldenen Blättchen eine von der angenommenen abweichende Zus. habe. (Ztschr. f. anorg. Ch. 23. 192; C. 99. II. 1045.) Die darauf hin angestellte Unters. bestätigte diese Annahme. Die Verb. entspricht der Formel: CrOCl₂·C₄H₅N·HCl und ist identisch mit der von den Vff. aus starker wss. HCl erhaltenen, kristallisierte jedoch immer ohne W. Das früher mit 2H₂O beschriebene *Chinolinsalz* ist ebenfalls wasserfrei und läßt sich ebenfalls besser aus Eg. statt aus W. darstellen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3784; C. 1906. I. 16). Aus Eg. lassen sich auch die in der II. Mitteilung beschriebenen Alkalisalze vorteilhafter als aus wss. Leg. darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2090–93. 11/5. [19/4.] Tübingen. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSEK.

Otto Hauser, *Über das 2:1-Ferroferrioxyd*. Vf. bespricht das dem früher beschriebenen Ferroferriammoniumcarbonat zugrunde liegende Oxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2707; C. 1905. II. 1412.) Aus dem Carbonat entsteht das Oxyd durch Einw. von h. KOH-Lsg., wobei gleichzeitig Leuchtgas eingeleitet wird, als körniges, leicht filtrierbares Prod., das unter der Fl. nicht vom Magneten angezogen wird u. sehr unbeständig gegen Luftsauerstoff ist, indem es in Sesquioxyd übergeht. Durch Analysen wurde seine Zus. als Fe₂O₃ = 4FeO·Fe₂O₃ sichergestellt. Die Zus. des bei 100° getrockneten Hydrats ist: Fe₂O₃·5H₂O, hat D. 3,58. Das aus diesem entstehende Sesquioxyd ist dunkler als das gewöhnliche, sehr stark magnetisch, auch wenn es kein Oxydul enthält. Die bei 300° entstehende Anhydridform. (D. 4,35) ist ebenfalls stark magnetisch, wird bei höherer Temperatur unmagnetisch (D. 5,15). Das Sesquioxydhydrat entsteht aus dem Oxyduloxyd unter heftigster Wärmeentw.

Fe₂O₃ ist die Base des natürlich vorkommenden Minerals *Lieovit*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1958–60. 11/5. [2/4.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.) MEUSSEK.

F. Rinne und H. E. Boeke, *Die Modifikationsänderung des Schwoefeleisens*. Durch Unters. von LE CHATELIER und ZIEGLER (Bull. Soc. d'Encouragement de l'industrie 1902. 368), sowie von TREITSCHKE und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 320; C. 1906. II. 211) ist bekannt, daß käufliches FeS bei 130° eine Modifikationsänderung erfährt. Die Vff. beobachteten, daß von ihnen (durch Verglimmen

von Fe mit S bei Luftabschluß, durch Fällen aus FeSO_4 -Lsg. durch Schwefelammonium und Trocknen unter Ausschluß der Luft) hergestelltes Sulfid diese Veränderung nicht zeigt. Ebenso verhielt sich Magnetkies von Bodenmais. *Troilit* aus Meteorsteinen von Toluca u. solches aus einem in Peru gefundenen Block zeigte die Veränderung bei 143 und 137°. Die Vf. vermuteten, daß der im FeS zum Teil in fester Lsg. vorhandene Überschuß an Fe die Ursache der glatten Umwandlung des Materials sei, was durch die Unters. bestätigt wurde. Ein kein überschüssiges Fe enthaltendes Präparat zeigte nämlich in Abkühlungs- und Erhitzungskurven keine Umwandlung. Wurde es jedoch mit Fe in Stickstoffatmosphäre zusammengeschnitten, so konnte alsbald die Umwandlung festgestellt werden. Die Umwandlungstemperatur bei 7, 8, 10, 12% Fe ist 138°, bei 6,5% = 129–133°, bei 6% = 112–123°, bei 5% = 90–98°, bei 4% nicht mehr beobachtbar. Es ist zu schließen, daß Fe u. FeS bei 138° Mischkristalle mit höchstens 7% Fe bildet, die bei dieser Temperatur eine Modifikationsänderung erfahren. Mischkristalle mit weniger Eisen haben eine niedrigere Umwandlungstemperatur. Es tritt ein Umwandlungsintervall auf, und die Modifikationsänderung zeigt Verzögerungen.

Beim *Troilit* wird die Umwandlung durch Ggw. von C, der schon in geringerer Menge wie Fe wirksam ist, hervorgerufen. Die Wrkg. des C ist aber analog. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 338–43. 17/4. [18/2.] Hannover. Mineralogisch-geolog. Inst. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

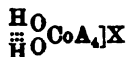
G. A. Blanc, *Die Zerfallskonstante des Radiothorium*. (Physikal. Ztschr. 8. 321–24. — C. 1907. I. 1530.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniate*. III. Mitteilung. *Über Dodekaminhexoltetrakobaltisäure und Hexäthylendiamminhexoltetrakobaltisäure*. Experimentell bearbeitet von E. Berl, E. Zinggeler und G. Jantsch. Die Unters. beschäftigt sich mit Salzen, deren Ammoniakreihe bereits JÖRGENSEN zum Teil als Tetrammindiaquodiamminsalze beschrieben hat (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 184; C. 98. II. 884), u. die sich z. B. beim Stehen ammoniakhaltiger was. Lsgg. von Chloro-aquotetramminkobaltchlorid oder von Diaquotetramminkobaltsulfat oder durch Einw. von NaOH auf Chloro-aquotetramminsulfat bilden. Die Salze krystallisieren meist in glänzend braunschwarzen Krystallen. Die von den Vf. dargestellten entsprechenden Salze der Äthylendiamin(= en)-Reihe bilden sich z. B., wenn en-haltige Lsgg. von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ an der Luft oxydiert werden, indem es sich in schwarzbraunen, nadligen Krystallen abscheidet. Die Vertreter dieser Reihe sind ebenfalls auf den verschiedensten Wegen leicht zugänglich und gut krystallisierte braune bis braunschwarze Verbb.

JÖRGENSEN hat für die Salze der Ammoniakreihe folgende Konstitutionsformel aufgestellt: $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co} \frac{\text{X}}{(\text{NH}_3)_4} \end{array} \right] \text{X}_2$.

Diese Formel kann das Verhalten nicht erklären, weil die Verbb. keine direkt an Co gebundene normale Hydroxylgruppe enthalten, die Annahme eines direkt an Co gebundenen Säurerestes unhaltbar ist und sich aus dem Sulfat der Ammoniakreihe 81,1% des Gewichts an Diaquotetramminchlorid isolieren lassen gegen 68,1%, die man nach JÖRGENSENS Formel erwarten sollte. Es muß die Molekularformel 4Co enthalten, von denen 3 Co als Tetramminsalze bei der Spaltung erhalten werden. Diamminsalz entsteht dagegen auch nicht in Spuren. Bei der Einw. von HCl hat sich ferner herausgestellt, daß in beiden Reihen von 4 Co nur eins in den zweiwertigen Zustand übergeht. Es ist daher auch hieraus zu schließen, daß dieses eine Co kein NH_3 oder en kettet. Als positive Forderungen für die Aufstellung

der Konstitutionsformel ergibt sich: 1. Die empirische Zus. der Salze muß dem Ausdruck $[\text{Co}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{A}_{12}]\text{X}_6$ entsprechen. 2. Sämtliche Koordinationsstellen des Co müssen besetzt sein, und 3. können keine durch NH_3 , S. oder Hydroxylgruppen ersetzbare H_2O enthalten sein. Durch Spaltungsverss. ergab sich, daß $\text{Co}(\text{OH})_2$ u. $3[\text{HOCOA}_4]\text{X}$ als Bausteine der Verbb. aufzufassen sind. Da die Hydroxylgruppen durch die ihnen sonst eigenen Rkk. nicht nachweisbar sind, so müssen diese am Aufbau der komplexen Radikale beteiligt sein. Dies kann in folgender Weise dargestellt werden: $\text{Co}\left[\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}(\text{COA}_4)\text{X}_2\right]_3 - \left[\text{Co}\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{HO} \end{smallmatrix}\text{CoA}_4\right]_3\text{X}_6$. Es können die komplexen Verbb. hiernach als Kobaltisalze aufgefaßt werden, in denen die $6\text{H}_2\text{O}$ durch drei Mol. ersetzt sind. Dieses Radikal spielt daher dieselbe Rolle wie en in den en-



Metallsalzen. Obenstehendes Konstitutionsbild erklärt sämtliche Eigenschaften der Salze und liefert die theoretische Deutung dafür, daß sich bei der Spaltung mit SS. *cis*-Diaquotetramminalze bilden (wegen der vorhandenen Ringbildung). Ferner ist zu erwarten, daß die spezielle Zus. der die OH-Gruppen tragenden Gruppe $(\text{COA}_4)\text{X}$ von nebensächlicher Bedeutung ist, und allgemein Metallhydroxyde, $(\text{HO})_2\text{Me}$, sich in gleicher Weise wie $(\text{OH})_2(\text{COA}_4)\text{X}$ bezüglich der Komplexbildung verhalten werden.

Diese Verbb. sind nach ihrer Zus. basische, konstitutionell von den früher beschriebenen Hydroxosalzen verschieden und daher auch anders zu benennen. Vf. schlägt für diese die Bezeichnung Ol-Verbb. vor. Aus der Anzahl der Metallatome und der Ol-Gruppen wird die Bezeichnung zunächst abgeleitet, die Namen der mit den komplexen Metallradikalen direkt verbundenen Gruppen werden vor, die der ionogen gebundenen Reste dahintergestellt. $\left[\text{Co}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\text{Co}\right]_3$ ist somit als Hexoltetramminkobaltiradikal zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. I. Dodekamminhexoltetramminkobaltisale. 1. Darst. des Sulfats. Wird Dibromtetramminkobaltbromid mit wenig W. erhitzt, so tritt Br-Entw. ein. Wenn sämtliches Salz gel. ist, erscheint die Lsg. fast schwarz. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich schwarze, glänzende Krystalle ab, die mit dunkelbrauner Farbe l. sind. Dieses Hexolbromid wird durch Behandlung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Sulfat, $\text{Co}_4\text{N}_{12}\text{O}_6\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, überführt, das dunkelbraune, violette, in W. swl. Krystalle darstellt u. identisch mit dem von JÖRGENSEN beschriebenen „anhydrobasischen Anhydrotetramminkobaltsulfat“ ist.

2. Darst. durch Erhitzen einer Lsg. von 2 g Diaquotetramminkobaltsulfat in 30 ccm h., essigsäurehaltigem W. mit 1 ccm Pyridin. Die braune, etwas trübe Lsg. gibt, filtriert, die Blättchen des Sulfats mit $6\text{H}_2\text{O}$.

3. Über die Spaltung des Sulfats durch HCl sei auf das Original verwiesen, ebenso wie über die des 4. Chlorids.

5. Darst. des *Dithionats* aus Diaquotetramminkobaltchlorid. 2 g Diaquotetramminkobaltchlorid, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, gel. in 30—40 ccm schwach essigsäurehaltigem W. erhitzt man mit 2 g Natriumdithionat und einige Tropfen Pyridin. Grau- bis schwarzviolette, in W. swl. Kryställchen.

II. Über Hexäthylendiaminhexoltetramminkobaltisale. 1. Fügt man zu einer k. filtrierten Lsg. von 145 g krystallisiertem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 150 ccm W. 300 ccm einer 10%ig. en-Lsg., so scheiden sich aus der an der Luft stehenden Lsg. lange, braune Nadeln aus. Wenn das Volumen der Lsg. nur noch $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen beträgt, so beginnt ein fahlbraunes Salz sich ausscheiden u. später ein rotbraunes. Das erste ist fast reines Hexäthylendiaminhexoltetramminkobaltinitrat, das zweite ist Triäthylendiaminkobaltinitrat. Aus den letzten Abscheidungen erhält man durch Umkrystallisieren ein hellrotes, II. Salz der Tetroltrikobaltreihe. 2. Aus analogen

Lsg. des Chlorids mit Zusatz von NaCl erhält man zuerst das Chlorid der Tetrol-trikobaltreihe als gelblichrotes Salz, dann scheidet sich gelbes Triäthylendiaminkobaltchlorid, NaCl, und braunes Hexäthylendiaminhexoltetrakobaltchlorid und schließlich letzteres in langen, ll. Nadeln überwiegend aus.

3. Hexäthylendiaminhexoltetrakobaltnitrat, $\left[\text{Co}\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Coen}_2\right)_3\right] \cdot (\text{NO}_3)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des nach 1. erhaltenen Prod. erhält man lange, dunkelbraune, in k. W. ll. Nadeln mit starkem Oberflächenglanz. Die Lsg. vers. sich beim Kochen. In wenig konz. HCl löst sich das Salz mit bläulich bis bordeauxroter Farbe, und nach einiger Zeit krystallisiert *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid in rubinroten Krystallen. Mit konz. HCl erhält man 1—2 und 1—6 Dichlordiäthylendiaminkobaltchlorid. Durch Kalilauge erhält man *cis*-Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltnitrat. — Über die Spaltung in 1,8-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und CoCl_2 und über die des Nitrats zu *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid vgl. das Original.

4. Bromid, $\left[\text{Co}\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Coen}_2\right)_3\right] \text{Br}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. B. aus der filtrierten wss. Lsg. des Nitrats und KBr, glänzende, rotbraune Nadelchen, analog aus dem Chlorid. —

5. Jodid, $\left[\text{Co}\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Coen}_2\right)_3\right] \text{J}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. B. analog wie voriges mit KJ dunkelolivbraunes, in k. W. wl. Krystallpulver. — 6. Rhodamid, $\left[\text{Co}\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Coen}_2\right)_3\right] (\text{SCN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. B. analog wie voriges mit KSCN graubrauner, krystallinischer Nd. aus konz. KSCN-Lsg. umkrystallisiert, stark glänzendes, fein krystallinisches, in k. W. wl. Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2103—25. 11/5. [19/4.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

Prafulla Chandra Ráy, *Mercurhyponitrit*. Vf. hat das genannte Salz jetzt in reinerem Zustand erhalten als früher. Eine Lsg. des Mercurhyponitrits in HNO_3 erleidet im Gegensatz zum Silbersalz langsame Dissoziation in Quecksilber und Mercurhyponitrit. (Proceedings Chem. Soc. 23. 89. 28/3. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

Prafulla Chandra Ráy und Atul Chandra Gaṅguli, *Die Zersetzung des Mercur- und des Silberhyponitrits durch Hitze*. Die gasförmigen Zersetzungsprodd. des Mercurhyponitrits sind Stickstoff, Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd; ersteres in sehr geringer Menge. Silberhyponitrit liefert dieselben Gase, aber viel mehr Stickstoffdioxyd. Die Vff. sind der Ansicht, daß diese Salze sowohl cyclische, als auch imidische Konstitution besitzen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 89. 28/3. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

M. Dukelski, *Über Löslichkeiten von Quecksilberchlorid in Lösungsmittelgemengen*. (Cf. Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 336; C. 1906. II. 217.) Die Veröffentlichung ist durch die Abhandlung von HERZ u. ANDERS (Z. f. anorg. Ch. 52. 164; C. 1907. I. 617) veranlaßt. Vf. setzte die Arbeit von TIMOFEJEV (Dissertation, Charkoff, 1894; C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 1223; C. 91. II. 108) fort, welcher unter anderem zeigte, daß HgCl_2 mit CH_3OH die Verb. $2\text{HgCl}_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ (besitzt nach Vf. bei $38,2^\circ$ eine Art F.) bildet, und daß unterhalb 38° die Löslichkeit von HgCl_2 in Gemengen von C_2H_5 und CH_3OH größer als die aus den einzelnen Löslichkeiten berechnete ist.

Vf. untersuchte die Löslichkeit (Schütteln im Thermostat bis zur Sättigung, Filtrieren durch eine Vorrichtung, ähnlich wie bei Spritzflaschen, Analyse durch Eindampfen zur Trockne) von *Mercurchlorid* in Gemengen von A. mit B. und

mit Chlf., von Methylalkohol mit Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, von Äthylacetat mit Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, Chlf. in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Löslichkeit in C_2H_6 bei 18° 0,53%, in C_2H_5Cl bei $20,8^\circ$ 1,68%, in C_2H_5O bei 0° und $26,1^\circ$ 22,8%. Zuletzt werden (nur in Figuren) die Löslichkeiten von *Mercuribromid*, $HgBr_2$, in Bzl. + A. u. von *Mercuricyanid*, $HgCy_2$, in Bzl. + Methylalkohol zugefügt. Wie die zahlreichen Diagramme u. Tabellen des Originals zeigen, herrscht eine große Mannigfaltigkeit in den Differenzen zwischen beobachteten u. berechneten Löslichkeiten. Eine vollständige Einsicht kann nur die Unters. der Gleichgewichte im betreffenden ternären System geben. (Z. f. anorg. Ch. 58. 327—37. 17/4. [10/2.] Kiew. Polytechnikum. Phys.-chem. Lab.) GROSCHUPF.

Em. Vigouroux, *Über die Grenze der Silicierung des Kupfers*. Um zu erfahren, ob die der Verb. $SiCu_4$ entsprechende Silicierungsgrenze des Cu durch andere Versuchsbedingungen beeinflusst würde, hat Vf. Gemische von 81 g Cu u. 28,5 g Si zusammen mit je 200 g Pb, Bi u. Sb 3 Stunden im H-Strom auf 1200° erhitzt u. die Reaktionsprodd. untersucht. Die Resultate waren folgende: 1. In Ggw. von Pb, Bi oder Sb bildet das im Überschuß vorhandene Si mit dem Cu lediglich ein Silicid. — 2. Dieses Silicid verteilt sich in den 3 Metallen nicht in der gleichen Weise; es schwimmt zum größten Teil auf dem Pb u. Bi und scheint sich nur im Sb gleichmäßig zu verteilen. — 3. Die die Silicierungsgrenze des Cu ergebenden analytischen Werte kommen 10% Si sehr nahe; es ist also auch hier der Körper Cu_4Si , welcher sich bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 917—20. [29/4*.] DÜSTERBEHN.

H. Greinacher u. M. Kernbaum, *Über das gasförmige Umwandlungsprodukt des Poloniums*. Da vom Ra bis zum RaF vier α -Prodd. existieren, muß, wenn die α -Partikel abgeschleuderte He-Atome sind, das At.-Gew. des Ra bis zum RaF um 4×4 vermindert sein. Das so resultierende At.-Gew. 209 würde gut in das periodische System passen. Doch ist experimentell bisher nur die Umwandlung der Ra-Emanation in He nachgewiesen. Nach der Methode von LILIENFELD (Ann. der Physik [4] 16. 931; C. 1905. I. 1735) lassen sich auch geringe He-Mengen in Gasgemischen spektral nachweisen. Die mit Polonium überzogene Cu-Platte wird in ein flaches Spektralrohr von ca. 2 ccm Volumen gebracht; doch ließ sich auch nach 11 Monaten noch kein He nachweisen. Das gleiche gilt für eine zweite Röhre von noch geringerem Volumen, die ein anderes Präparat enthielt.

Das Ausbleiben der He-Rk. kann verschieden gedeutet werden. Zunächst weiß man über die Natur der α -Teilchen noch zu wenig. Es ist nicht ausgemacht, daß alle von der gleichen Größe sind, daß alle die gleiche Geschwindigkeit haben, und daß alle aus He bestehen. (Physikal. Ztschr. 8. 339—44. 15/5. [Febr.] Heidelberg und Genf.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ed. Defaqs, *Über ein neues Wolframsilicid, Si_4W* . (Vgl. E. VIGOUROUX, C. r. d. l'Acad. 127. 393; C. 98. II. 855.) Zur Darstellung des neuen Silcids Si_4W erhitzt man ein Gemisch aus 90 Teilen 50%ig. Kupfersilcids und 10 Teilen amorphen Wolframs $1\frac{1}{4}$ Minute lang durch einen Strom von 800—900 Amp. u. 50 Volt, behandelt die Reaktionsmasse nacheinander mit verd. HNO_3 , verd. Natronlauge u. h. konz. HF, wäscht sie mit W. und entfernt die leichteren Bestandteile, insbesondere das Kohlenstoffsilicid, durch Methylenjodid. Ein zweites Verfahren zur Darst. des Si_4W besteht darin, daß man ein Gemisch aus 180 g SiO_2 , 45 g Wolframsäureanhydrid, 250 g S u. 200 g Al in üblicher Weise in Rk. bringt, das von der Schlacke befreite Prod. abwechselnd zuerst mit verd., dann mit immer konz. HCl u. Natronlauge u. zum Schluß mit h. konz. HF behandelt. Glänzende, hellgraue, prismatische Nadeln oder zusammenhängende, graue Krystalle, anscheinend dimorph,

D. 9,4, nicht magnetisch. Chlor greift das Silicid bei 450° unter B. von Siliciumchlorid und Wolframhexachlorid leicht an, Cu zers. es bei 1200° in Kupfersilicid u. Metall, HF—HNO₃-Gemisch reagiert heftig mit dem Silicid, schm. Ätsalkalien und Alkalicarbonat bilden mit demselben Alkalisilicat u. -wolframat, schm. Gemische von Carbonat u. Nitrat, besw. von Carbonat u. Chlorat lösen das Silicid oberhalb ihrer FF. auf. Gasförmige HCl, verd. u. konz. HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ u. Königsw., schm. KHSO₄ greifen das Silicid nicht an. Beim Erhitzen an der Luft wird das Silicid selbst bei 900° noch nicht verändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 848—51. [22/4*].)

DÜSTERBEHN.

C. Chabrie, *Über ein neues Tantalexchlorid*. Zur Darst. des *Tantalexchlorürs*, TaCl₅·2H₂O, mischt man 7,2 g Tantalexpentachlorid mit 15,2 g 3%ig. Na-Amalgam, erhitzt das Gemisch in einer Glasröhre im Vakuum allmählich auf Rotglut, läßt es im Vakuum erkalten, bringt das Reaktionsprod. in stark verd. HCl, filtriert u. engt das Filtrat unter vermindertem Druck rasch ein, wobei sich das Chlorür in Form eines aus mkr. smaragdgrünen, hexagonalen Krystallen bestehenden Pulvers abscheidet. Das Chlorür ist im Augenblick seiner B. in W. l., und zwar in h. mehr als in k. An der Luft verwandelt sich das feste Chlorür in einen braunen Körper von gleicher Krystallform, bei Rotglut zers. es sich unter Glüherscheinungen in Chlor und Tantalexsäureanhydrid. Wird das grüne Chlorür mit HNO₃ behandelt, so geht es selbst bei 100° nicht in Tantalexsäureanhydrid, sondern in ein Zwischenglied zwischen diesem und Ta₂O₅, in ein rötlichbraunes Pulver über, welches durch SnCl₂ + HCl in das grüne Chlorür zurückverwandelt, durch Oxydationsmittel in der Hitze zu Tantalexsäureanhydrid oxydiert wird. HNO₃ u. Bromwasser verwandeln die grüne Leg. des Chlorürs in eine gelbe Fl., welche durch SnCl₂ wieder grün wird und bei längerer Einw. von Bromwasser in der Hitze Tantalexsäureanhydrid liefert. Die durch HNO₃ oxydierte Leg. wird bei der Behandlung mit NH₃ farblos unter Abscheidung eines braunen Nd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 804—6. [15/4*].)

DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über einige ergänzende Beobachtungen, welche eine von Henri Moissan gemeldete Eigenschaft des Platinamalgams betreffen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 593; C. 1907. I. 1664.) Die Amalgame der übrigen Metalle der Platingruppe zeigen das l. c. beschriebene Verhalten des Platinamalgams nicht. Ebenso verliefen die Verss. mit den das W. mehr oder weniger rasch zers. Amalgamen negativ, mit Ausnahme beim Ca- und Li-Amalgam, welche mit Bzl. u. CO₂ voluminöse, beständige Emulsionen liefern. — Die Menge Platin, welche in dem Amalgam zur Erzielung einer Emulsion vorhanden sein muß, ist eine sehr geringe; so vergrößert ein Amalgam mit 0,57% Pt beim Schütteln mit W. sein Volumen um das 5fache. Selbst ein Amalgam mit 0,038% Pt bläht sich noch merklich auf, doch sind die Emulsionen, welche aus W. und einem Amalgam mit weniger als 0,1% Pt hergestellt werden, wenig beständig. — Setzt man dem Platinamalgam fl., in Hg l. Amalgame, wie Zn-, Pb-, Ca- oder Sn-Amalgam, zu, so geht ihm die Eigenschaft, mit W. Emulsionen zu bilden, verloren.

Das Platinamalgam und die Amalgame der Metalle der Platingruppe sind in Hg unl. Durch die Natur der Fl. u. die Ggw. eines in Hg l. Amalgams wird die Fähigkeit des Pt-Amalgams zur B. von Emulsionen demnach stark beeinflußt. Ein aus sehr fein verteilttem Platinmohr bereitetes Amalgam gibt äußerst voluminöse Emulsionen, ein aus stärker geglühtem Platinmohr bereitetes zeigt diese Eigenschaft bereits in weniger starkem Maße, ein mit Platinfällspänen bereitetes vermag sich überhaupt nicht mehr mit W. zu emulgieren. Eine Emulsion aus 5%ig. Gelatine-lösung und 0,57%ig. Platinamalgam zeigte u. Mk. die Struktur von Seifenschäum,

in welchem das Gas durch Fl. ersetzt ist. — Die Leichtigkeit, mit der das Platinamalgam die erwähnten Emulsionen bildet, dürfte auf die Wrkg. der Oberflächenspannung zwischen W. (oder einer anderen Fl.), Platinamalgam und Hg zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 843—45. [22/4*].) DÜSTERREHN.

W. Guertler, *Die moderne Metallographie*. Vf. setzt die modernen Anschauungen über die Konstitution der Legierungen auseinander. (Chem.-Ztg. 31. 495—96. 15/5. 514—15. 18/5.) GROSCHUFF.

E. Isaac und G. Tammann, *Über die Legierungen des Eisens mit Zinn und Gold*. I. Eisen-Zinn. Flußeisen von KRUPP und Zinn „Kahlbaum“ wurden in Mengen von 20 g unter N₂ in Porzellan im elektrischen Kohlerohröfen zur Ausarbeitung des Zustandsdiagramms zusammengeschmolzen (Temperaturen bezogen auf die FF. des Sn 232°, Sb 630,6°, Au 1064°, Ni 1451°).

Krystallisierte γ - und α -Eisen bilden mit Sn Mischkristalle bis zu 19% Sn-Gehalt; die Temperatur des Verlustes der magnetischen Permeabilität wird nicht merklich geändert. Von 50—89% Sn sind die geschmolzenen Metalle bei 1140° nicht miteinander mischbar; die schwerere, eisenreichere Schicht mit 50% Sn zerfällt beim Abkühlen bei 1140° in den gesättigten Mischkristall mit 19% Sn und die eisenreichere Schmelze mit 89%. Bei 893° (Haltepunkte auf den Abkühlungskurven von 20—97,5% Sn) reagiert der Mischkristall mit 19% Sn mit der Schmelze unter B. einer Verb., deren Zus., da die Rk. infolge der Schichtenbildung u. Sauerung unvollständig bleibt, nicht festgestellt werden konnte, und die bei 780° eine polymorphe Umwandlung zeigt, der sich bei 496° eine zweite Wärmetönung (Umwandlung oder neue Verb.) anschließt. Die Verb. ist gegen SS. widerstandsfähiger als ihre Komponenten, doch nicht in dem Maße, daß auf diesem Wege ihre Trennung möglich wäre. Aus den Schmelzen von 89—100% Sn scheidet sich von 1140 bis 893° der Mischkristall mit 19% Sn, später die Verb., bzw. ihre Umwandlungsprodd., zuletzt (bei 232°) das überschüssige Sn aus. Alle Reguli (auch mit nur 2,5% Fe) wirken auf die Magnetsadel. Aussehen und Härte (2—3) der Sn-reichen Reguli ist wie bei Sn. Die Sn-ärmeren Reguli sind hart, von 5—50% Sn sehr spröde, mit muscheligen, silbergrauem Bruch; Härte des Fe 4,5, der Mischkristalle etwas größer als 5.

II. Eisen-Gold. Flußeisen und reines Au wurden in Mengen von 20—30 g (konstantes Volumen) zusammengeschmolzen, wie bei I. Im fl. Zustande mischen sie sich in allen Verhältnissen; beim Abkühlen bilden sich Mischkristalle mit einer Mischungslücke, die bei 1168° von 28—63% Au reicht u. mit fallender Temperatur sich bis auf 18 und 85% verbreitert, wie die mkr. Unters. abgeschreckter u. langsam gekühlter Legierungen zeigte. Der gesättigte Mischkristall mit 28% Au reagiert bei 1168° mit der Schmelze (74% Au) unter B. des gesättigten Mischkristalls mit 63% Au. Bei 95% Au liegt auf der Schmelzkurve ein Minimum 24° unterhalb des F. vom Au. Au beeinflusst die Umwandlungstemperatur des Fe nicht merklich.

Die Schliffe von 0—5% Au wurden mit Kupferammoniumchlorid, die von 5 bis 73% mit Pikrinsäure in A., HNO₃ (1 : 20) oder HCl (die Fe-reichen Teile werden von den beiden ersten SS. braun, von der letzten schwarz gefärbt) gelöst, die von 76—100%, indem sie als Anode bei der Elektrolyse einer Kochsalzlsg. dienten. Von 0—73% haben sie die Farbe des Fe; dann tritt mit steigendem Gehalt an Au die Gelbfärbung hervor. Mit dem Au-Zusatz nimmt die Härte des Fe von 4,5 bis auf 4 bei 5% ab, steigt auf etwas über 5 bei 10%, fällt wieder auf 4 bei 70%, 3,5 bei 80%, 2,5 bei 90—100% Au. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 281—97. 17/4. [19/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Léon Guillet, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen*. (Vgl. VIGOUROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 712; C. 1907. I. 1664.) Die Wiederaufnahme der mikrophographischen Unters. dieser Legierungen hat folgendes ergeben. Ni und Sn bilden 4 feste Legg. und eine Verb., und swar eine magnetische Leg. α mit 0–5%, Sn, eine nicht magnetische Leg. α von gleichem Zinngehalt, eine Leg. β mit 38–41%, Sn, eine Leg. γ mit 55–60%, Sn und die krystallinische Verb. SnNi. Die Konstitution der anderen, langsam erkalteten Legierungen ist die folgende. Die Legierungen mit 5–38%, Sn bestehen aus der Leg. α oder der Leg. β , umgeben von einem eutektischen Gemisch α – β . Die Legierungen mit 41–55%, Sn bestehen aus der Leg. β und der Leg. γ , diejenigen mit 60–67%, Sn aus der Leg. γ und der Verb. NiSn, diejenigen mit 65–100%, Sn aus der Verb. NiSn oder Sn, umgeben von dem eutektischen Gemisch γ –Sn.

Die Legierungen mit weniger als 38%, Sn sind die einzigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur magnetisch sind; sie enthalten sämtlich die Leg. α , entweder im freien Zustande oder im eutektischen Gemisch. Diese Leg. ist der einzige magnetische Bestandteil der Ni-Sn-Legierungen. Alle diese Legierungen besitzen Umwandlungspunkte, welche mit dem Übergang des magnetischen in den nicht magnetischen Zustand korrespondieren.

In industrieller Beziehung sind nur diejenigen Legierungen, welche entweder aus der Leg. α oder aus Sn und dem eutektischen Gemisch Sn– γ bestehen, dehnbar und befähigt, die gleichen mechanischen Behandlungen, wie Ni und Sn selbst, zu ertragen, wobei die Härte der ursprünglichen Metalle eine Zunahme erfahren hat. Alle übrigen Legierungen, mit Ausnahme derjenigen mit mehr als 90%, Sn, welche wenig von der Leg. γ erhalten, sind außerordentlich hart und brüchig; das Maximum der Brüchigkeit wird mit der Leg. γ erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 752–53. [8/4*].) DÜSTERBEHN.

Léon Guillet, *Bemerkungen über die Konstitution der Kupferlegierungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1047; C. 1906. II. 221.) Vf. hat auf mikrophographischem Wege die Struktur der binären Kupferlegierungen — Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Sb, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Mg, Cu-Mn, Cu-Ni — studiert und folgendes festgestellt. Alle diese Legierungen zeigen eine Zone von sehr großer Brüchigkeit, welche ein und demselben Bestandteil entspricht, der sich den Reagenzien gegenüber stets gleich verhält. Diese brüchige Zone ist stets die gleiche, wenn man von reinem Kupfer ausgeht, ausgenommen bei den Cu-Cd-Legierungen, welche im Gegensatz zu den anderen Legierungen für die kupferreichen Prodd. keine feste Leg. kennen. Unter diesen metallurgischen Prodd. sind einige wals- u. hämmerbar, u. swar alle diejenigen, welche aus α -Legg. oder zwei festen Legg. bestehen, von denen die eine eine α -Leg. ist; im letzteren Falle sind die Prodd. nur in der Hitze walsbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 144. 845–48. [22/4*.] 1008. [6/5*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

D. Vorländer und A. Gahren, *Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischen von Substanzen*. Mischt man verschiedene Mengen von Anissäure (F. 184°) und α -Anisalpropionsäure (F. 154°) durch Verreiben oder Zusammenschmelzen, so erhält man, trotzdem beide Säuren für sich allein nicht krystallinisch-fl. sind, ein krystallinisch-flüssiges Säuregemisch. Der F. variiert je nach der Zus. Eine Verb. von konstanter Zus. scheint nicht vorzuliegen. Die Krystalltropfen der Mischungen zeigen bei Beobachtung mit Polarisator weiß-gelb-blauen Pleochroismus und Drehung des Objekts.

Ganz analog entstehen liquokrySTALLINISCHE Gemische durch Schmelzen von *Anisäure* mit einer der folgenden Säuren: *α-Anisalbuttersäure* (F. 124°), *Acetyl-p-oxybenzoesäure* (F. 186°), *Benzoyl-p-oxybenzoesäure* (F. 220—222°), *Carboxyläthyl-p-oxybenzoesäure* (F. 150°), *Piperonylacrylsäure*, *p-Methoxyphenylpropionsäure*, *Piperinsäure* oder *Sorbinsäure*.

Ebenso durch Schmelzen von *α-Anisalpropionsäure* mit einer der folgenden Säuren: *Äthyl-p-oxybenzoesäure*, *1,2-Kresolmethylläther-5-carbonsäure*, *Terephthaläthylestersäure*, *Zimtsäure*, *α-β-Hydropiperinsäure*, *Piperonylacrylsäure*, *p-Methoxyphenylpropionsäure*, *Piperinsäure*. Es scheint, daß die Bedingung für die B. eines solchen krySTALLINISCH-fl. Gemisches die ist, daß mindestens eine der Säuren liquokrySTALLINISCHE Konstitution zeigt (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1415; C. 1907. I. 1775, sowie das folgende Referat).

Vff. betont, daß die Erscheinung nicht auf die Bildung von Emulsionen zurückzuführen sei, da solche bei Beobachtung mit Polarisator keinen Pleochroismus zeigen würden. — Anhangsweise wird noch erwähnt, daß *p-Acetoxybenzoesäure* und *p-Benzoyloxybenzoesäure*, auch ohne gemischt zu werden, an unterkühlten Tropfen krySTALLINISCH-flüssig sind. Diese Beobachtung ist deshalb wichtig, weil in diesen beiden Fällen Strukturisomerie oder Stereoisomerie ausgeschlossen scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1966—69. 11/5.)

BRILL.

D. Vorländer, Einfluß der molekularen Gestalt auf den krySTALLINISCH-flüssigen Zustand. Vf. faßt die Resultate seiner Unters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 803; 40. 1415; C. 1906. I. 1245; 1907. I. 1775) über den Zusammenhang zwischen der Eigenschaft fl. Krystalle zu bilden und der Konstitution dahin zusammen, daß der krySTALLINISCH-fl. Zustand durch eine „möglichst lange Struktur des Moleküls“ bedingt ist. Er tritt daher nur bei den p-Disubstitutionsprodd., nicht bei den m- und o-Verbb. des Benzols auf, verschwindet aber auch bei den p-Verbb., wenn durch Eintritt eines dritten Substituenten „die Gerade geknickt wird“. (So sind z. B. die *Furfurolverbb.* trotz des O-Gehaltes, der starken Färbung und der großen chemischen Aktivität nicht liquokrySTALLINISCH.) Je länger die in solchem Sinne geradlinige Strukturformel ist, desto sicherer ist die Substanz krySTALLINISCH-fl. Befindet sich aber eine der endständigen Gruppen im Endbenzolkern in o- oder m-Stellung, so fehlt die krySTALLINISCH-fl. Phase immer. Das wird an einer Reihe von Beispielen gezeigt.

Diesen Zusammenhang zwischen solcher „linearer Gestalt der Moleküle“ und der Anisotropie der Fl. versucht Vf. so zu erklären, daß er sich mit LEHMANN vorstellt, daß in krySTALLINISCHEN Fl. die Moleküle, da sie linear sind, sich allmählich parallel richten, ebenso wie gerade Drahtstücke beim Schütteln parallel werden. Dagegen werden die winkelförmigen Moleküle amorpher isotroper Fl. (o- oder m-Derivate oder Verzweigungen in der Struktur) beliebige Lagen zueinander annehmen, also isotrop erscheinen. Danach würde die Anisotropie eines Moleküls durch die Strukturformel geradezu veranschaulicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1970—72. 11/5.)

BRILL.

M. Mayer u. V. Altmayer, Über das Methangleichgewicht. Der eine der Vff. hat in Gemeinschaft mit F. Henseling CH_4 aus C und H_2 bei Ggw. von Ni, Co oder Fe synthetisch dargestellt. Vff. untersuchten diese Darst. nun auch quantitativ durch Best. des Gleichgewichtes $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ mittels strömender Gase, von beiden Seiten her ausgehend, zwischen 470 u. 620°. CH_4 aus Aluminiumcarbid, gereinigt durch Leiten über glühendes CuO , konz. Kalilauge und konz. H_2SO_4 , wurde [regulierbar durch einen kleinen angeschlossenen Hg-Gasometer, H_2SO_4 -Manometer und Blasenzähler (meist 2—3 Blasen in der Minute)] durch ein Jenaer

U-Rohr mit Ni, resp. Co-Tonscherben (im Rohr selbst mittels H_2 hergestellt) geleitet, welches sich in einem mit Ziegelsteinen, resp. Asbest umgebenen durch drei TECLÜSCHE Brenner geheizten Bleibade mit eisernem Rührer und Thermoelement befand. Für die Synthese wurde zuvor CH_4 bei $400-600^\circ$ im U-Rohr in C u. H_2 gespalten, bis das Gewicht das C $\frac{1}{2}$ —1 g betrug, u. dann H_2 aus chemisch reinem Zn u. H_2SO_4 , gereinigt durch $KMnO_4$ -Lsg. u. Pd, durchgeleitet. Die Gase wurden vor und nach Passieren des U-Rohres im App. von PETERSON u. DREHSCHEMITT, verbessert von HABER u. ALLNER (ALLNER, Dissertation, Karlsruhe 1905) analysiert. Die Gleichgewichte wurden berechnet nach der Formel (Berechnung s. im Original):

$$\text{konst. } T = -18507 + 5,9934 T \ln T + 0,002936 \cdot T^2 + RT \ln(p_{CH_4}/p_{H_2}^2).$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante war im Mittel aus den Vers. beim CH_4 -Zerfall an Ni 21,6, an Co 21,1, bei den synthetischen Vers. an Ni und an Co 20,8. Bei niederen Temperaturen sind die Konstanten für die Synthese (vermutlich infolge der Reaktionsträgheit des C) etwas zu tief. Durch Einsetzen des Wertes 21,1 und der Temperaturwerte T wurde die Gleichgewichtskonstante p und daraus die Gleichgewichtswerte für CH_4 u. H_2 zwischen 250 u. 850° für eine Atmosphäre Gesamtdruck von 50 zu 50° berechnet: bei 250° 98,79% CH_4 u. 1,21% H_2 , 450° 76,80 u. 23,20%, 650° 19,03 u. 80,97%, 850° 1,59 u. 98,41%. Das von BONE u. JERDAN (Chem. News 73. 151; 74. 268; C. 96. I. 980; 97. I. 24; Journ. Chem. Soc. London 71. 41; C. 97. I. 582) bei 1200° erhaltene CH_4 (1—2%) kann hiernach, sowie nach BERTHELOTS (Ann. Chim. et Phys. [8] 6. 183; C. 1905. II. 1521) Vers. bei 1300° in Quarzgefäßen nicht aus C und H_2 entstanden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2134—44. 11/5. [20/3.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Louis Meunier und E. Desparmet, *Über einige Reaktionen des Natriumamids*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 342—46. 20/4. — C. 1907. I. 1101.)

DÜSTERBEHN.

Jean Meunier, *Bestimmung der Entflammungsgrenzen der explosiven Gemische von Ätherdampf und Luft*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 611; C. 1900. II. 1060.) Für Ä. bestehen analoge Entflammungsgrenzen, wie für Methan. Die untere Entflammungsgrenze des Ä.-Luftgemisches liegt zwischen 45 u. 90 mg, wahrscheinlich bei 75 mg Ä. pro 1 Luft. Als obere Entflammungsgrenze könnten 200 mg Ä. pro 1 Luft gelten; oberhalb dieser Grenze entzündet sich das Gemisch erst nach Zusatz von Luft. Da der käufliche Ä. feucht ist u. A. und andere Verunreinigungen enthält, so müssen die gefundenen Werte höher sein, als die auf Grund theoretischer Erwägungen berechneten. Immerhin liegt die untere Entflammungsgrenze des Ä. tiefer, als die des Methans, während die oberen Grenzen für beide Körper nahezu die gleichen sind. — Für rasche Bestst. genügen Büretten von 250 ccm Fassungsvermögen, für genauere Bestst. sind App. von 1 l Inhalt unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 796—98. [15/4.*])

DÜSTERBEHN.

O. Boudouard und H. Le Chatelier, *Über die Entflammungsgrenze der Gemische von Ätherdampf und Luft*. Bezugnehmend auf die Mitteilungen von J. MEUNIER (s. vorst. Ref.) weisen Vf. darauf hin, daß sie bereits vor mehreren Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1510; C. 98. II. 6) eine ausführliche Unters. über die Entflammungsgrenzen der brennbaren Dämpfe veröffentlicht und unter Benützung von Gefäßen von mehr als 1 l Fassungsvermögen die Entflammungsgrenze des Ätherdampfes zu 60 mg pro 1 Luft gefunden haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 910—11. [29/4.*])

DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier, *Über die direkte Hydrierung der Allylverbindungen*. Es gelingt sehr leicht, die Allylverb. in die korrespondierenden Propylverb. überzuführen, wenn man sie der direkten Hydrierung in Ggw. von nur schwach erhitztem Ni unterwirft. Über die Reduktion des Allylaldehyds, Propylens u. der Acrylsäureester ist bereits berichtet worden. — Leitet man *Allylalkohol* zusammen mit überschüssigem H über 130—170° h. Ni, so erfolgt glatte B. von *Propylalkohol*, der lediglich eine geringe Menge Propylaldehyd, aber keine Spur von Allylalkohol enthält. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich weniger glatt und weniger rasch in Ggw. von Cu oberhalb 180°. — *Allyloxyd*, erhalten durch Einw. von HgO auf Allylbromid, Kp. 94°, geht in Ggw. von Ni u. überschüssigem H bei 135—140° glatt in *Propyloxyd* über (Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 90,5°. — Allylchlorid, -bromid und -jodid lassen sich auf diese Weise nicht reduzieren; unterhalb 140° ist noch keinerlei Einw. zu beobachten, während bei höherer Temperatur Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 879—81. [29/4.*])

DÜSTERBERG.

William Jackson Pope und Stanley John Peachy, *Eine neue Klasse von Organometallverbindungen. Vorläufige Notiz. Trimethylplatinimethylhydroxyd und seine Salze*. Man kennt bisher keine Alkylverb. von Metallen aus der 8. Gruppe des periodischen Systems. Die Vf. fanden nun, daß die Chloride und in einigen Fällen die Oxyde von Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin (8. Gruppe) u. von Gold (1. Gruppe) lebhaft mit Magnesiummethyljodid reagieren. — *Trimethylplatinimethyljodid*, $(CH_3)_3PtJ$, entsteht aus Platinchlorid in Ä. mit Magnesiummethyljodid in Ä.-Bzl. Strohgelbe Platten aus Bzl. Nicht flüchtig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter leichter Explosion. Sehr beständig gegen Alkalien, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , etc. Liefert beim Kochen mit Silberhydroxyd in feuchtem Bzl.-Aceton *Trimethylplatinimethylhydroxyd*, $(CH_3)_3PtOH$, unl. in W. Reagiert nicht alkal. gegen Lackmus. Farblose rhombische Dodekaeder des kubischen Systems. — *Trimethylplatinimethylnitrat*, $(CH_3)_3PtNO_3$. Aus dem Hydroxyd u. HNO_3 . Farblose Platten, ll. in W. Liefert in wss. Lag. mit Alkalichlorid *Trimethylplatinimethylchlorid*, $(CH_3)_3PtCl$. Farblose, rhombische Dodekaeder des kubischen Systems. Ähnlich wurden andere Salze, wie das Bromid u. Cyanid, erhalten. Letzteres wird beim Erhitzen mit KOH unter NH_3 -Entw. hydrolysiert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 86—87. 23/3. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

J. Bishop Tingle und Ernest E. Goraline, *Über den Einfluß von Lösungsmitteln bei der Claisenschen Kondensation und die katalytische Wirkung, die Äther und tertiäre Basen bei dieser Reaktion und bei der Bildung von Grignards Reagens ausüben. (Vorläufige Mitteilung.)* Vf. berichten über Vers., aus denen hervorgeht, daß das Lösungsmittel einen spezifischen Einfluß auf den Verlauf der CLAISENSCHEN Kondensation ausübt. Vf. fanden, daß gewisse Rkk., wie z. B. die zwischen Oxalsäureester u. Campher, leicht u. mit scheinbar der gleichen Geschwindigkeit, sowohl in Ligroin, als auch in ätherischer Lag. verlaufen. Andere, wie die Rk. zwischen Phthalsäureester u. Campher, erfordern in Lg.-Lag. viele Stunden oder Tage, während sie in Äth. Lag. leicht eintreten. Wird in einem solchen Falle der Lg.-Lag. etwas Ä. zugesetzt, so beginnt die Rk. sofort u. schreitet schnell bis zur Vollendung fort. Unter sonst gleichen Bedingungen hängt die Zeitdauer, in welcher die Rk. einen Endpunkt erreicht, von der Menge des zugesetzten Ä. ab, d. h. also, man kann die Kondensation durch Zusatz oder Fernhalten von Ä. beschleunigen oder verzögern. Bei den Vers. wurde in allen Fällen Na-Draht als Kondensationsmittel benutzt.

Ebenso wie $\bar{A}$. üben auch Pyridin und Chinolin einen beschleunigenden Einfluß auf die Kondensation aus. Dieser Einfluß ist aber geringer als bei $\bar{A}$. Wenn die Kondensationsprodd. sowohl in der Enol-, als auch in der Ketoform existenzfähig sind, ist bei Anwendung von Pyridin oder Chinolin (in Lg.-Lsg.) die B. der Ketoform begünstigt.

Nach den Angaben von TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3664; C. 1906. II. 1719) ist Grignards Reagens wahrscheinlich ein Oxoniumderivat, das $\bar{A}$. als integrierenden Teil des Mol. enthält. TSCHELINZEW hat auch gezeigt, daß gewisse tertiäre Amine, wie Diäthylamin, die Stelle von $\bar{A}$. vertreten können, u. daß bei Abwesenheit von $\bar{A}$. oder tertiären Basen die B. von GRIGNARDS Reagens zwar nicht bei der Siedetemperatur des $\bar{A}$., aber doch bei höherer Temperatur eintritt. Die Verbb., welche das Mg-Derivat mit $\bar{A}$. oder mit der tertiären Base bildet, sollen die Konstitutionsformeln $(C_2H_5)_2O \leftarrow \begin{smallmatrix} MgR \\ Hal. \end{smallmatrix}$, bzw. $C_2H_5(CH_2)_3N \leftarrow \begin{smallmatrix} MgR \\ Hal. \end{smallmatrix}$ besitzen. Nach Verss. der Vff. ist die Schnelligkeit, mit der Mg von der Halogenverb. angegriffen wird, bei sonst gleichen Bedingungen von der Art des Alkyl- oder Arylhaloids abhängig. Die Ggw. von $\bar{A}$. ist für die Rk. nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Auch ist für die Erreichung eines Endpunktes keine hohe Temperatur, sondern nur eine genügend lange Einwirkungsdauer erforderlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber durch die Anwendung von $\bar{A}$., tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) oder Jod, oder durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Es besteht also ein vollkommener Parallelismus zwischen der GRIGNARDSchen und der CLAISENschen Reaktion. Die Formel von GRIGNARDS Reagens ist nach Ansicht der Vff. $MgRHal$, d. h. $\bar{A}$. bildet keinen wesentlichen Anteil desselben. Die Ursache für den beschleunigenden Einfluß von $\bar{A}$. oder tertiären Basen ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß $\bar{A}$. mit dem Halogenalkyl eine Oxoniumverb. $(C_2H_5)_2O \leftarrow \begin{smallmatrix} R \\ Hal. \end{smallmatrix}$ bildet, die sehr unbeständig sein muß u. sich deshalb leicht mit Mg zu $MgRHal$. vereinigt. Entsprechend ist der Reaktionsverlauf bei den tertiären Basen.

Von dem zur Erklärung der CLAISENschen Rk. bisher aufgestellten Theorien halten Vff. noch keine für genügend begründet. Bei künftigen Verss. zur Erklärung dieses Vorganges ist es erforderlich, den beschleunigenden Einfluß von $\bar{A}$. und tertiären Basen u. die Ähnlichkeit zwischen der CLAISENschen Reaktion und der Bildung von GRIGNARDS Reagens in Betracht zu ziehen. (Amer. Chem. Journ. 37. 483—94. Mai. [April.] Baltimore. Maryland, JOHNS HOPKINS Univ.)
ALEXANDER.

M. Busch u. Richard Hobein, Über das Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Oxime und deren O-Äther. Magnesiumhalogenalkyle reagieren mit Oximen in der Weise, daß zunächst wohl die Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt wird; das neue Prod. addiert dann meist noch einmal Magnesiumhalogenalkyl:



und beim Zerlegen mit W. erhält man sekundäre Basen. Die O-Äther der Oxime reagieren analog, Ketoxime gar nicht oder nur sehr schwer; auch bei den Aldoximen ist der Reaktionsverlauf kein glatter.

2 g Mg werden in 13 g Brombenzol und absol. $\bar{A}$. gelöst, der $\bar{A}$. größtenteils abdestilliert, 5 g α -Benzaldoxim allmählich zugegeben, schließlich mit Eiswasser und konz. HCl zerlegt. Es scheidet sich das Chlorhydrat des Diphenylanilidomethans, $C_{16}H_{15}N \cdot HCl = (C_6H_5)_2OHNHC_6H_5 \cdot HCl$, in bräunlich gefärbtem Zustande (6 g) aus. Weiße Nadeln aus A., F. 199°, durch h. W. zerlegt; liefert mit Nitrit ein öliges

Nitrosamin (BUSCH u. RINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1767; C. 1905. I. 1598). β -Benzaldoxim reagiert ebenso; mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ entstehen nur minimale Mengen basischer Verbb. — Das Reaktionsprod. aus 2 g Mg, 17,5 g α -Naphthylbromid und 5 g Benzaldoxim in absol. Ä. gibt nach dem Zerlegen mit kochender HCl *Naphthalin* (12 g) und α -Naphthylamin (2 g); letzteres muß intermediär gebildetem *Benzylidennaphthylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}:\text{NC}_6\text{H}_5$, entstammen. — α -Benzaldoximmethyl- u. -benzyläther liefern mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ebenfalls *Diphenylamidomethanchlorhydrat* neben geringen Mengen einer öligen Base, mit $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$ *Naphthalin* u. α -Naphthylamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2098—99. 11/5. [17/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

MEISENHIMER.

M. Busch u. Richard Hobein, *Über Triphenylhydrasin*. Phenylhydroxylamin liefert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ an Stelle des erwarteten Diphenylamins (s. vorsteh. Ref.) mit etwa 20% Ausbeute *Triphenylhydrasin*. Für die B. kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder entsteht intermediär aus Phenylhydroxylamin Azobenzol, welches dann $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ addiert:



oder das Phenylhydroxylamin wird zuerst durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Diphenylamin übergeführt, welches sich mit einem weiteren Molekül Phenylhydroxylamin zu Triphenylhydrasin kondensiert:



Eine Synthese gelang auf keinem von beiden Wegen. *Triphenylhydrasin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2$. Zu 4 g Mg, mit 28 g Brombenzol in absol. Ä. gel., wird unter Eiskühlung eine äth. Lsg. von 4 g Phenylhydroxylamin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser und S. zerlegt, die äth. Schicht abgehoben u. abdestilliert. Der hinterbleibende dunkelbraune Krystallbrei wird abgesaugt, die Krystalle aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose derbe Nadeln aus Bzl.-PAc., F. 142° (bei 139° Bräunung), all. in w. Ä., ll. in Ä., all. in Bzl. Ist nicht basisch und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; l. sich in konz. H_2SO_4 gelb, die Fl. wird dann grünlich, schließlich schmutzig violett. Ähnlich verhält sich die Lsg. in Eg., sie wird beim Kochen farblos. — Versetzt man die mit H_2SO_4 angesäuerte alkoh. Lsg. unter Kühlung mit Nitrit, so färbt sich die Fl. violett, dann bordeauxrot, und mit W. fällt das *Nitrosamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$, $= (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, rotbraune Nadeln aus Ä., die bei 115° schm. und die LIEBERMANNsche Rk. geben. — Beim Erwärmen mit alkoh. HCl verwandelt sich das Triphenylhydrasin in *N-Phenylbansidin* (*p-Aminop'-aminodiphenyl*), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, bräunliches Pulver aus Ä., F. 136—137°, die schwach violettrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit Spuren von Nitrit oder Nitrat tief violett. Läßt sich diasotieren. — Aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ entsteht unter den oben angegebenen Bedingungen *p,p*-Dichlorazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$, gelbe Nadeln, F. 184°, swl. in Ä., all. in Benzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2099—2102. 11/5. [17/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

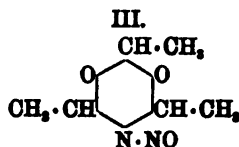
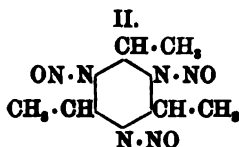
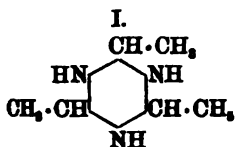
MEISENHIMER.

Hugo Ditz, *Über einige Reaktionen des Formaldehyds bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure*. I. Das Verhalten von Naphthalin, Fluoren, Phenanthren und anderen Kohlenwasserstoffen gegen Formaldehyd und konzentrierte Schwefelsäure. Fügt man zu einer Lsg. von Naphthalin in Chlf. eine 40%/ig. Lsg. von Formaldehyd und überschüssige konz. H_2SO_4 , so entsteht ein blauer, voluminöser Nd., der beim Kochen mit W. u. noch schneller beim Behandeln mit Ä. oder Methylalkohol entfärbt wird. Konz. H_2SO_4 , u. ähnlich auch konz. HNO_3 , ruft danach wieder Blaufärbung hervor. Die nähere Unters. des blauen Körpers ist noch nicht ausgeführt

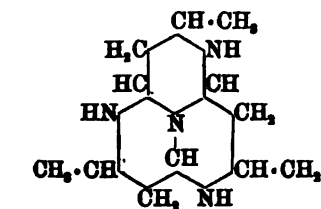
worden. In gewissen Fällen eignet sich die Rk. zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd; setzt man die konz. H_2SO_4 zur Lsg. des Naphthalins und zu diesem Gemisch die Formaldehyd-lsg., so können noch 0,00008 g Formaldehyd an der Blaufärbung erkannt werden. Bei der Unters. der Milch ist zuerst das Casein mit verd. H_2SO_4 zu fällen, sehr geringe Mengen Formaldehyd sind aber auch dann noch nicht sicher zu erkennen. *Fluoren* und *Phenanthren* verhalten sich wie das Naphthalin. Um zu untersuchen, ob in der B. der blauen Ndd. ein Oxydationsvorgang gegeben sei, wurden die drei KW-stoffe in Ggw. von konz. H_2SO_4 mit 10%ig. H_2O behandelt; man erhält hierbei blaue Legg., während die Prodd. der Formaldehyd-Schwefelsäurerk. unl. sind. *Anthracen* gibt schon mit konz. H_2SO_4 ein dunkelgefärbtes Prod., das in Ggw. von Formaldehyd noch dunkler erscheint; W. erzeugt eine braune bis schwarzgrüne Abscheidung. *Reten* liefert ein schmutzighlaugrünes, *Chrysen* ein rotvioletttes Reaktionsprod., die beide durch W. entfärbt werden. Das blaue Prod. aus *Carbasol* ist gegen W. beständig. Acetaldehyd und Benzaldehyd geben unter gleichen Bedingungen keine blauen Prodd. (Chem.-Ztg. 31. 445—47. 1/5. 486—87. 11/5. Brönn. Chem.-technol. Lab. d. deutschen Techn. Hochsch.)

FRANZ.

Marcel Delépine, *Über das Äthylidenimin (Aldehydammoniak) und das Hexäthylidentetramin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 105; C. 99. I. 420.) Die Konstitution des Aldehydammoniaks als Triäthylidentriamin (I.) wird endgültig bewiesen durch die B. des Trinitrosotriäthylidentriamins (II.). Zur Darst. der letzteren Verb. kann man Chloroformlsgg. von N_2O und Äthylidenimin bei -23° mischen oder besser einen N_2O -Strom in eine durch Chlormethyl abgekühlte Chloroformlsg. von Äthylidenimin leiten. Gelblichweiße, matte Nadeln aus A., schwefelgelbe, durchscheinende, orthorhombische Prismen aus Bzl. oder Chlf., F. 161° (korr.), recht beständig, l. bei gewöhnlicher Temperatur in 195 Tln. absol. A., 32 Tln. Bzl.,



9—10 Tln. Chlf., 17 Tln. Eg., unl. in W. Die Ausbeute ist infolge von Nebenrkk. sehr gering, 0,2—0,3 g pro 5 g Imin. Durch h. Eg. wird das Trinitrosoderivat nahezu vollständig in $3CH_3 \cdot CHO$ und $3N_2$ zers., während durch k. HCl von den 38,9% N nur 30—33% als gasförmiger N in Begleitung von nitrosen Dämpfen in Freiheit gesetzt werden, der Rest aber, wahrscheinlich infolge der B. von Nitroso-palldimin von CURTIUS (III.), in ammoniakalischer Form zurückgehalten wird.



dürfte. — *Orotinaldehyd*, D^{10} . 0,8715, D^{14} . 0,8593. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 853—56. [22/4.])

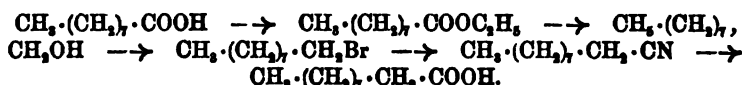
DÜSTERBEHN.

P. Bagard, *Über eine Methode zur Darstellung der acyclischen Aldehyde*. II.

XL 2.

3

(Forta. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 307; C. 1907. I. 1782.) α -Oxycaprinsäure u. Nonanal: Zur Darst. der *Caprinsäure* geht man von der *Pelargonensäure* aus und unterwirft dieselbe den folgenden Rkk.:



Die Überführung der *Caprinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp_{25} . 170° , in die α -Oxycaprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, erfolgte auf die l. c. angegebene Weise. — α -Bromcaprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, farblose Fl., l. in Ä., krystallisiert beim Abkühlen dieser Lsg. auf -80° , F. 4° . — α -Bromcaprinsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Br}$, farblose Fl., Kp_{21} . $163-164^\circ$. — α -Oxycaprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, Krystalle aus Chlf. oder PAe., F. $70,5^\circ$. — α -Oxycaprinsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Blättchen aus PAe., F. 30° . — α -Oxycaprinsäureanilid, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 79° , wl. in Ä. — α -Oxycaprinsäure-p-toluid, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle aus Essigester, F. 100° , wl. in Ä. — α -Acetoxycaprinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{COOH}$, aus der S. und Acetylchlorid, Krystalle aus PAe., F. 40° , ll. in PAe. — Analog der α -Oxyheptylsäure zerfällt die α -Oxycaprinsäure bei rascher Dest. unter n. Druck in CO und Nonanal; Ausbeute an letzterem 71% . — *n*-Nonanal, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHO}$, farblose, sehr bewegliche Fl. von ziemlich durchdringendem, aber nicht unangenehmem Geruch, Kp_{25} . $93,5^\circ$, polymerisiert sich unter dem Einfluß von H_2SO_4 leicht zu einem bei gewöhnlicher Temperatur fl. Prod. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_2$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 100° . — *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$, Krystalle aus PAe., F. 64° . — *Asin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}$, Fl., l. in PAe., krystallisiert aus dieser Lsg. beim Abkühlen mit Chlormethyl. — α -*n*-Oktylnaphthocinchoninsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$, F. $238-240^\circ$ unter Zers. — *Nonanaldiäthylacetal*, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$, farblose Fl., Kp_{20} . 130° .

α -Oxyundecylsäure u. Dekanal: Die *Undecylsäure* wurde durch Behandeln von *Undecylsäure* mit konz. HJ und Reduktion der gebildeten *Jodundecylsäure* mittels Zn u. HCl in Ggw. von A. dargestellt; Kp_{11} . 169° . — *Undecylsäureanilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 68° . — *Undecylsäure-p-toluid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ON}$, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 75° . — α -Oxyundecylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, aus der *Undecylsäure* in der l. c. angegebenen Weise, glänzende Nadeln aus PAe. oder Chlf., F. 69° , fast unl. in k. W., ll. in A. u. Ä. — α -Oxyundecylsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Krystalle aus Chlf., F. 33° . — α -Oxyundecylsäureanilid, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 80° . — α -Oxyundecylsäure-p-toluid, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle aus Essigester, F. 92° . — Durch möglichst rasche Dest. unter n. Druck zerfällt die α -Oxyundecylsäure in CO und Dekanal; als Nebenprod. bildet sich etwas *Octyläthylol*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, Kp . 172° , Kp_{12} . $60-61^\circ$. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 52% . — *Dekanal*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHO}$, Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{10} . 92° , polymerisiert sich unter dem Einfluß der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren sehr leicht zu einem festen, in PAe. sl. Prod. vom F. 43° . — *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$, Blättchen aus wss. Holzgeist, F. 69° . — *Asin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$, Krystalle aus Bal., F. 34° . — α -*n*-Nonylnaphthocinchoninsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}$, F. $239-242^\circ$. — *Dekanal-diäthylacetal*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$, Fl., Kp_{14} . $133,5^\circ$.

α -Oxy- β -Äthylnonylsäure u. α -Äthyldecanal: Die β -Äthylnonylsäure wurde durch Kondensation von *Jodnonanol-3* mit Natriummalonester, Versetzen des Esters und Zers. der S. im Ölbad bei 180° , das *Nonanol-3*, Kp_{24} . $99,5-101,5^\circ$, selbst durch Kondensation von Heptanal mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ erhalten. — *Jodnonanol-3*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{J}$, Kp_{25} . 126° . — β -Äthylnonylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Fl., Kp_{25} . 170° . — Die Überführung der β -Äthylnonylsäure in die α -Oxy- β -Äthylnonylsäure und die Zers. der letzteren erfolgte in der l. c. angegebenen Weise. — α -Oxy- β -Äthylnonylsäure,

$C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{13} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHOH \cdot COOH$, Krystalle aus PAe., F. 47°. — Bei der Dest. der Oxyäthylnonylsäure entsteht neben dem α -Äthyl-octanal in beträchtlicher, nahezu gleicher Menge ein Äthylen-KW-stoff $C_{10}H_{20}$ von vermutlich folgender Konstitution: $C_6H_{13} \cdot C(C_2H_5) : CH_2$; $K_{P_{15}}$. 60°. — α -Äthyl-octanal, $C_{10}H_{20}O = C_6H_{13} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$, farblose, ziemlich bewegliche Fl. von stark durchdringendem Geruch, $K_{P_{15}}$. 92°. — Semicarbazon, $C_{11}H_{21}ON_2$, Krystalle, F. 53°. Oxim, $C_{10}H_{21}ON$, farblose Fl., $K_{P_{15}}$. 131–132° ohne Zers. — *n*-Nonyl-3-naphthocinchoninsäure, $C_{25}H_{47}O_2N$, F. 190–195° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 348–65. 20/4. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, Umwandlung der Glycerinäther $R \cdot C(OH)(CH_2OR)_2$ in die ungesättigten Aldehyde (α -Alkylacroleine) $R \cdot C : CH_2 \cdot CHO$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 409–16. 20/4. — C. 1907. I. 874.)

DÜSTERBEHN.

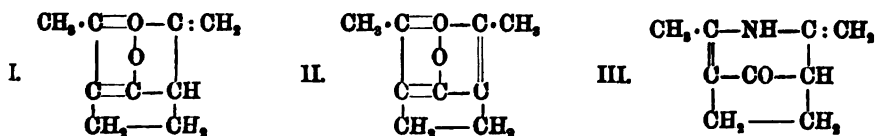
Marcel Sommelet, Untersuchungen in bezug auf die Synthese der α -Äthoxyketone. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 377–90. 20/4. 391–93. — C. 1907. I. 871. 872.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, Kondensation der Ketone und Ester mit den Chlormethyläthern. Synthese der Monoäther der primär-tertiären Glykole und der Diäther der 1,2,3-Triole. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 393–404. 20/4. — C. 1907. I. 872.)

DÜSTERBEHN.

Alexander William Bain, Die Einwirkung von Äthylenbromid und von Propylenbromid auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons. Durch die Einw. von Äthylenbromid auf die wasserfreie Dinatriumverb. des Diacetylacetons entsteht eine Verb. $C_6H_{10}O_2$, der Vf. die Konstitution I. zuschreibt. Diese Verb. erleidet leicht



eine isomere Umlagerung in ein Pyronderivat (II.) und liefert mit Ammoniak die Verb. III. Ähnliche Derivate entstehen mit Propylenbromid, während Alkyl- und Alkylhaloide von höherem Mol.-Gew. schwierig reagieren u. unbeständige Verbb. liefern.

Verb. $C_6H_{10}O_2$ (I.). 28 g trockenes Dinatriumdiacetylacetone werden in 150 ccm absol. A. suspendiert und mit 31 g Äthylenbromid 5 Stunden gekocht. Hellgelbes Öl. $K_{P_{20}}$. 270°. Erstarrt nach einigen Tagen zu einer festen, nicht krystallinischen M. vom F. 62–63°, unl. in W., ll. in A., Chlf., Ä., l. in NaOH mit gelber, beim Erwärmen roter Farbe. Beim Erhitzen mit NaOH, A. und Chlf. entsteht eine tiefrote Leg., die beim Verdünnen mit W. grün fluoresciert. Kocht man die Verb. 6 Stunden mit konz. Salzsäure, so entsteht Dimethyläthylenpyronhydrochlorid, $(C_6H_{10}O_2) \cdot HCl$, $2H_2O$ (II.). Weiße Nadeln, die sich mit W. zers. — Chloroplatinat, $(C_6H_{10}O_2)_2PtCl_2 \cdot 2H_2O$. Gelbe Krystalle aus w. W. Zersetzt sich beim Kochen mit W. Löst man 1 g der Verb. $C_6H_{10}O_2$ in konz. Ammoniak und erhitzt im Rohr 5 Stunden auf 135–140°, so entsteht die Verb. $C_6H_{11}ON$ (III.). Hellgelbes Öl. $K_{P_{20}}$. 280–285°. Erstarrt zu einer hellgelben M. vom F. 97–98°. Mit Propylenbromid entsteht analog eine Verb. $C_{10}H_{18}O_2$ (Konstitution analog I.). Hellgelbes Öl. $K_{P_{20}}$. 274°. Erstarrt zu einer M. vom F. 66–67°, unl. in W. Ähnelt der Verb. $C_6H_{10}O_2$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 77. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 544–51. April. London. Univ. Coll. Organ. Chem. Lab.)

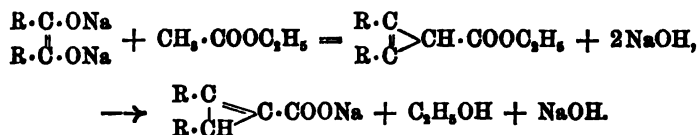
POSNER.

3*

L. Bouveault und René Locquin, *Kondensation der Natriumderivate der Acyloine der Fettsäure mit den Essigestern*. Um festzustellen, ob das Acetoin (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 629; C. 1906. II. 1113) ein Zwischenprod. der Acetessigestersynthese sei, haben Vff. Essigester auf die Natriumderivate der Acyloine einwirken lassen, aber an Stelle der β -Ketonsäureester, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, ganz neue, unerwartete Körper erhalten. Wurde z. B. das Na-Derivat des Butyroids in Ggw. seiner äth. Mutterlauge mit Essigester versetzt, der Ä. im Wasserbade abdestilliert, der Rückstand 4–5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die rote, pastenförmige Reaktionsmasse mit W. behandelt und die wss. Lsg. nach Entfernung der neutralen Prodd. angesäuert, so schied sich eine farblose Säure von der Zus. $C_{10}H_{16}O_4$ ab; Krystalle aus PAe., F. 104–105°, Kp₁₀. 200–210°, fixiert energisch Brom, verflüssigt sich mit der Zeit unter Gelbfärbung. Liefert bei der Einw. von Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat in einer Ausbeute von 45% einen *Methylester* vom Kp₁₀. 142–143°, der in Berührung mit wss. NH₃ im Laufe einiger Wochen in ein in 10%ig. HCl l., sich im trocknen Vakuum zers. *Amid* vom F. 83° u. bei der Behandlung mit Na und absol. Ä. in einen gesättigten *Alkohol*, $C_{10}H_{20}O$, Fl. von angenehmem Minzengeruch, Kp₁₀. 97–99°, Kp₁₆. des *Acetats* 114–115°, F. des *Semicarbazons* des *Brenstraubensäureesters* 97–98°, übergeht.

In analoger Weise erhält man aus Propionnatrium und Essigester die *Säure* $C_8H_{14}O_4$, Kp₁₀. 190–195°, deren *Methylester* den Kp₁₀. 145–150° besitzt. *Alkohol* $C_8H_{16}O$, Kp₁₀. 90°; *Semicarbazone* des *Brenstraubensäureesters*, F. 114°. — Die Einw. von Essigester auf Isovaleroinnatrium führt zur *Säure* $C_{11}H_{20}O_4$, Kp₁₀. 205–215°, F. 151–152°; *Methylester*, Kp₁₀. 155–160°. — Capronnatrium und Essigester liefern die *Säure* $C_{14}H_{26}O_4$, Kp₁₀. 230–235°; *Methylester*, Kp₁₀. 195–200°.

Wahrscheinlich besitzen diese SS. $C_nH_{2n-4}O_4$ die Konstit. $R \cdot C : C(COOH) \cdot CH \cdot R$ und entstehen im Sinne folgender Gleichung:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 851–53. [22/4.*])

DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, *Darstellung einiger Derivate der Glykolsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 365–70. 370–76. 20/4. — C. 1907. I. 400. 871.) DÜSTERB.

A. Wahl, *Über die isomeren Dioximinobernsteinsäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 56; C. 1906. II. 597.) Vff. hat zunächst das Verf. von SÖDERBAUM bei einem dioxymeinssäuren Na von anderer Herkunft (Badische Anilin & Soda-Fabrik) wiederholt u. das Reaktionsprod. durch langwierige fraktionierte Krystallisation aus Ä. + Bzl. in Oxalsäure, Isonitrosocyanessigsäure und eine Dioximinobernsteinsäure zerlegen können. Konzentrisch gruppierte Nadeln, die beim Trocknen im Vakuum matt werden u. dann der Zus. $C_4H_4O_6N_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$ entsprechen, bei 190° oder im Vakuum bei Wasserbadtemperatur ihr Krystallbenzol verlieren und alsdann weiße, sehr harte Krystalle vom F. 168–170° unter Zers., ll. in W., Ä., unl. in Bzl. und PAe., bilden. Die wss. Lsg. der Säure gibt mit AgNO₃ und Calciumacetat weiße Ndd., mit Kupferacetat eine voluminöse, grüne Fällung, die sich mit der Zeit oder beim Erhitzen in ein blaugrünes, krystallinisches Prod. verwandelt. Diese Dioximinobernsteinsäure unterscheidet sich also in ihren Eigenschaften wesentlich von den beiden Isomeren SÖDERBAUMS vom F. 145–150°.

Da die Reindarst. dieser S. eine sehr langwierige Arbeit ist, versuchte Vf., den *Dioximinobernsteinsäureäthylester* vom F. 196° denselben Isomerisationsrkk. zu unterwerfen, welche SÖDERBAUM bei der β, β -Dioximinobernsteinsäure angewandt hat. Leitet man trocknes HCl-Gas in die äth. Lsg. des genannten Esters u. verdunstet die Lsg. im Vakuum über KOH, so hinterbleibt ein isomerer Dioximinobernsteinsäureäthylester von ganz anderen Eigenschaften. Sehr dünne, verworrene Nadeln aus W., F. 143°, bildet auf Zusatz von AgNO₃ zu seiner wss. Lsg. ein Ag-Salz, C₇H₁₁O₄N₂·AgNO₃, weiße, explosive, sich an der Luft schwärzende Krystalle aus W., welches mit Vorteil zur Reindarst. des Esters benutzt wird. — Acetylchlorid bewirkt die gleiche Isomerisation wie HCl-Gas, dagegen bildet Essigsäureanhydrid lediglich das *Diacetat* des Dioximinobernsteinsäureäthylesters, farblose Prismen, F. 105°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 922—24. [29/4.*]) DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew, *Über komplexe Verbindungen organischer Imide*. IV. *Ein Beitrag zur Kenntnis der Biuretreaktion*. Es werden komplexe Kupferverbb. beschrieben, die durch Wechselwirkung von Kupfersalzen mit Säureimiden in Ggw. von freien Alkalien entstehen. Die Existenz dieser meist ziegelroten Verbb. ist bereits früher vom Vf. erkannt worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1481; C. 1904. I. 1330). Über diese Verbb. ist eine weitere Mitteilung vom Vf. bereits erschienen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1083). Läßt man Alkalihydroxyde auf Cu-Salze und überschüssiges Succinimid in wss., alkoh. Lsg. einwirken, so entstehen Verbb. der allgemeinen Zus. Cu(Sn)₄Me₂·nH₂O oder (Sn)₄Cu·2SnMe·nH₂O (Sn = Succinimid, Me = Alkalimetall). Das K-Salz ist hellrotviolett, das Pb-Salz rotviolett, Ca-Salz rotviolett, Na₂-Salz blau, Li₂-Salz ultramarinblau. Die Salze sind im festen Zustand beständig, erleiden durch W. Hydrolyse. Die entsprechenden Ni-Verbb. sind gelbe, krystallisierende Stoffe. Die Cu-Verbb. erinnern an die bekannten Verbb. des Biurets, unterscheiden sich aber durch geringere Beständigkeit gegen W. In Koordinationsformeln werden sie zu schreiben sein, z. B. als [CuSn₄]₂K₂. Die Na- und Li-Verbb. sind blau gefärbt und wahrscheinlich nicht Derivate der S. [CuSn₄]₂H₂, ihr Krystallwassergehalt ist unpaar.

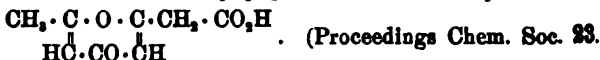
Experimentelles. *K-Verb.*, K₂CuSn₄·6H₂O. B. aus 1 g Cu-Acetat, 4 g Sn in 50 ccm 95%ig. A. und Zusatz von 10 ccm W. Beim Zusatz von 5 ccm konz. KOH entsteht ein bläulicher, sich bald lösender Nd. Aus der Lsg. entsteht die komplexe Verb. in rötlichen Nadeln. In der wss. Lsg. scheidet sich bald Cu(OH)₂ ab. Verd. SS. bewirken Zers. — *Rb-Verb.*, Rb₂CuSn₄·2H₂O. Nadelchen u. hexagonale, prismatische Krystalle. — *Cs-Verb.*, Cs₂CuSn₄·2H₂O. Hexagonale, violettrote Prismen. — *Na-Verb.*, Na₂CuSn₄·5H₂O. Hellblaue, verfilzte Nadelchen. — *Li-Verb.*, Li₂CuSn₄·H₂O. Ultramarinblaue Nadelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1973—80. 11/5. [28/3.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Ch. Mouren und I. Lazenneo, *Methode sur Synthèse der nicht substituierten β -Ketonensäureamide*. Von den Acetylenamiden, R·C : C·CONH₂, geht nur das Phenylpropionlsäureamid unter dem Einfluß von H₂SO₄ in das korrespondierende β -Ketonensäureamid über (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 211; C. 1906. I. 651), während die Acetylenamide der Fettreihe sich auf diese Weise nicht hydratilisieren lassen. Erhitzt man jedoch die alkoh. Lsgg. der Acetylenamide am Rückflußkühler mit einem sekundären Amin, am besten mit Piperidin, so erhält man aus Amylpropionlsäureamid glatt das *Caproylacetaid*, CH₃·(CH₂)₄·CO·CH₂·CO·NH₂, F. 99—100°, aus Hexylpropionlsäureamid das *Heptylacetaid*, CH₃·(CH₂)₅·CO·CH₂·CO·NH₂, F. 106—107°, aus Phenylpropionlsäureamid das *Benzoylacetaid*, C₆H₅·CO·CH₂·CO·NH₂, F. 111—113°. Während bei den beiden aliphatischen Acetylenamiden einige Tropfen

Piperidin zur Hydratation genügt, bedurfte es bei dem Phenylpropionsäureamid hierzu der äquimolekularen Menge an Amin.

Der Mechanismus der Hydratation besteht in einer intermediären Kondensation des Piperidins mit dem Acetylenamid. Dieses Kondensationsprod. wurde beim Phenylpropionsäureamid isoliert; Krystalle von der Zus. $C_6H_5 \cdot C(NC_2H_5)_2 : CH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 135–136°, zerfällt bei der Einw. von Oxalsäure in Äth.-alkoh. Lsg. in Piperidinoxalat und Benzoylacetamid. — Die β -Ketonsäureamide, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, sind wl. in Ä., ll. in h. W., l. in Ätzalkalilösungen; ihre alkoh. Lsgg. werden durch $FeCl_3$ intensiv rotviolett gefärbt. Hydrasinhydrat bildet mit den Amidien unter Austritt von NH_3 die korrespondierenden Pyrazolone. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 806–8. [15/4.*])
DÜSTERBEHN.

John Norman Collie u. Thomas Percy Hilditch, *Eine isomere Umlagerung der Dehydracetsäure*. Bei der Darst. einer größeren Menge von Triacetolacton wurde gefunden, daß die Ausbeute an diesem Lacton stark vermindert wird, wenn man anstatt 90%ig. 85%ig. H_2SO_4 auf Dehydracetsäure einwirken läßt. Hierbei erhält man eine mit der Dehydracetsäure isomere Säure $C_6H_8O_4$. Die Verb. ist eine wahre S., schm. bei 99° und hat eine elektrische Leitfähigkeit $K = 0,00152$. Beim Erhitzen auf 200° wird sie fast quantitativ in CO_2 und Dimethylpyron übergeführt. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser liefert sie Essigsäure, Aceton u. Malonsäure. Eine Lsg. des neutralen Natriumsalzes liefert beim Kochen das Salz der Dehydracetsäure. Die freie S. gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak Lutidoncarbonsäure. Die Verb. $C_6H_8O_4$ ist eine wahre Pyroncarbonsäure von der Formel:



(Proceedings Chem. Soc. 23. 92. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 787–89. Mai. London. Univ. College. Organ. Lab.)
POSNER.

J. von Braun, *Synthese von Aminosäuren aus cyclischen Iminen*. Der Vf. beschreibt ein Verf., das von gegebenen cyclischen Iminen zu Aminocarbonsäuren mit größerem Kohlenstoffgehalt führt. Die aus cyclischen Basen $\bigcirc O_x > NH$ durch Halogenphosphoraufspaltung gewonnenen gechlorten Amide $\bigcirc O_x < \begin{array}{c} NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ Cl \end{array}$ werden mit KCN oder Na-Malonsäureester kondensiert. Die hierbei entstandenen Nitrile, $\bigcirc O_x < \begin{array}{c} NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \\ CN \end{array}$ und Malonesterderivate, $\bigcirc O_x < \begin{array}{c} NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ CH(CO_2 \cdot C_6H_5)_2 \end{array}$, liefern nach der Verseifung, bezw. nach der Verseifung und CO_2 -Abspaltung die Aminosäuren $\bigcirc O_x < \begin{array}{c} NH_2 \\ CO_2H \end{array}$ und $\bigcirc O_x < \begin{array}{c} NH_2 \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$. Es führt dieses Verf. bei sechsgliedrigen cyclischen Basen zu ϵ - und ζ -Aminosäuren. Dargestellt wurden nach diesem Verf. teils von dem Piperidin, teils von dem Tetrahydrochinolin ausgehend das ϵ -Leucin, $NH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$, die ζ -Aminoheptylsäure, $NH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$, die γ -o-Aminophenylbuttersäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$, u. die δ -o-Aminovaleriansäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$. — Bei dem Vers., von den Aminosäuren aus zu stickstoffhaltigen ringförmigen Verbb. mit mehr als 6 Gliedern (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4317; C. 1907. I. 277) zu gelangen, liefert entsprechend den Beobachtungen am 6-Bromhexylamin das ϵ -Leucin nur zum Teil das siebengliedrige monomolekulare Anhydrid, $[CH_2]_5 < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array}$ und zum größten Teil eine polymere Modifikation, $\left[(CH_2)_5 < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right]_x$, die ζ -Aminoheptylsäure, analog dem 7-Bromphenylamin,

nur ein polymeres Lactam, $[(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{NH})]_x$. Während sich von den aromatischen SS. die Aminophenylvaleriansäure nach EINHORN u. DIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 377) durch Wasserabspaltung nicht in ein achthgliedriges Lactam überführen läßt, kann die Aminophenylbuttersäure als solche überhaupt nicht isoliert werden. Sie bildet zwar mit SS. u. Alkalien Salze, in denen die offene Kette der S. enthalten ist, geht aber, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, unter Wasserverlust in das sieben-gliedrige Lactam, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$, das *Homohydrocarbostyryl* über, das sich in seinem chemischen Verhalten an das Isohydrocarbostyryl von BAMBERGER u. DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1205) und das Äthylhydrocarbostyryl von E. FISCHER und KUZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1446) anschließt.

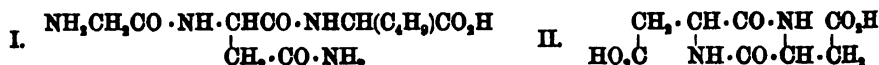
Experimenteller Teil. Zur Darst. des *s-Leucin*, $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wird das Aufspaltungsprod. des Piperidins, das Benzoyl-*s*-chloramylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\text{Cl}$, in A. mit KJ in das entsprechende Jodid übergeführt und dieses in der früher beschriebenen Weise (v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 176; C. 1905. I. 506) mit KON in das Nitril der Benzoylaminocaprönsäure verwandelt, welches beim Erhitzen mit HCl auf 160–170° die Aminocaprönsäure in Form ihres HCl-Salzes liefert. — *Benzosulfosäureverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Nadeln aus h. W., sintert bei 122°, schm. bei 122°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in Lg., swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen. — Übereinstimmend mit den Angaben von GABRIEL u. MAASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1266; C. 99. I. 1285) gibt das *s-Leucin* beim Erhitzen neben 20–30% *cyclo-Hexanonisoxim* ein Polymeres dieses Lactams als sähe, gelatinöses erstarrende M. — Kocht man das Benzoyljodamylamin mit Na-Malonester in alkoh. Lsg., so erhält man neben geringen Mengen Benzoylpiperidin ein braunes, nicht destillierbares Öl, das den Ester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ enthält. Durch Erhitzen mit HCl auf 160–170° u. Zers. des erhaltenen salzsauren Salzes mittels Ag_2O entsteht die *6-Aminoheptylsäure*, $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CO}_2\text{H}$; F. 186–187°. — *Benzosulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Krystallinische Flocken, F. 80°. — Das aus Tetrahydrochinolin gewonnene o-Chlorpropylbensanilid gibt mit NaJ in A. das o- γ -Jodpropylbensanilid, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{J}$; Krystalle aus A. oder Ä.; F. 112–113°. — Bei der Umsetzung des Jodids mit Malonester wird ein sähes Öl erhalten, das neben unverändertem Ausgangsmaterial Benzoyltetrahydrochinolin u. den gesuchten Malonester enthält. Zur Darst. der δ -o-Aminophenylvaleriansäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, erhitzt man das Öl mit HCl auf 160°, wobei die S. selbst gewonnen wird, oder verseift es durch Alkalien. Das in letzterem Falle entstandene *Benzoylderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, geht beim Erhitzen über seinen F. in die *Benzoylverb.* der Aminophenylvaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, über. Krystalle aus W. + A., F. 127°.

Beim Kochen des o-Jodpropylbensanilids mit KCN in wss.-alkoh. Lsg. entsteht das Nitril der Benzoylaminophenylbuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CN}$; Nadeln aus Methylalkohol, F. 128°. — Das Nitril gibt beim Erhitzen mit HCl auf 125° und Eindampfen der Lsg. ein Gemenge von salzsauren Salzen, aus dem durch Lösen in W. und Abdampfen mit NH_3 das oben erwähnte *Homohydrocarbostyryl* gewonnen wird; Nadeln aus W. oder verd. A., F. 139–140°; all. in A., wl. in Ä. und Lg., swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; swl. in k. SS. und Alkalien; geht beim Eindampfen mit konz. SS. oder Alkalien in die *Salze der γ -o-Aminophenylbuttersäure* über. — $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Blättchen aus A.-Ä., F. 201°; swl. in A. — $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Orangefarbene Krystalle, färbt sich bei 185°; schm. bei 208°; wl. in k. W. — *Benzoylaminophenylbuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Krystalle aus verd. A., F. 156°; ll. in Ä., wird beim Erhitzen auf 160–170° nicht verändert. — *Äthylester der Aminophenylbuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,

beim Lösen des salzsauren Salzes der S. in A.; schwer bewegliches Öl, Kp_{10} . 191°. — *Benzoylverb. des Esters*, $C_{19}H_{21}O_4N$. Blättchen aus wss. Methylalkohol, F. 97°; II. in A. und Methylalkohol, wird beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH zu Benzoylaminophenylbuttersäure verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1834—46. 11/5. [8/4.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Emil Fischer u. Ernst Koenigs, *Synthese von Polypeptiden. XVIII. Derivate der Asparaginsäure*. (XVII. Mitteilung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1754; C. 1907. I. 1785.) Die Vff. haben jetzt größere Mengen der beiden aktiven α -Bromisocapronylasparagine (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4585; C. 1905. I. 350) benutzt, um die entsprechenden Leucylasparagine, die sie früher nur als Gemische hatten, zu bereiten. Durch Hydrolyse eines der Dipeptide konnte dann festgestellt werden, welche Form des aktiven Leucins sie enthielten, u. daraus war ein Rückschluß auf die Konfiguration der entsprechenden α -Bromisocapronylasparagine möglich. — In der Absicht, Tripeptide mit dem Radikal des Asparagins zu gewinnen, haben die Vff. Chloracetyl-asparagin mit Acetylchlorid u. PCl_5 in das entsprechende Säurechlorid verwandelt. Mit l-Leucinester u. nachfolgender Verseifung entsteht daraus Chloracetyl-l-asparaginyll-leucin, welches durch Amidierung in Glycyl-l-asparaginyll-leucin (I.) verwandelt wird. Dieses enthält neben den verschiedenen Peptidbindungen noch die Gruppe $\cdot CO \cdot NH_2$, die sicherlich in manchen natürlichen Proteinen enthalten ist, u. die bei der totalen Hydrolyse NH_3 liefert. Der Versuch, Bromisocapronylasparagin zu ähnlichen Synthesen zu benutzen, scheiterte, weil beim Schütteln mit Acetylchlorid HBr abgespalten wird, und eine der Struktur nach unbekannte Verb. $C_{10}H_{16}O_4N_2$ entsteht.

Der bisher unbekannte Dimethylester der Asparaginsäure verwandelt sich leichter und mit besserer Ausbeute als der Äthylester in den Ester der 2,5-Diketopiperazin-3,6-diessigsäure, der bei vorsichtiger Verseifung in die freie S. (II.) übergeht. Be-



handelt man diese mit einem mäßigen Überschuß von Barytwasser, so entsteht eine um H_2O -reichere S., die vielleicht eine durch Aufspaltung des Piperasiringes entstandene Asparagylasparaginsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2H$, ist. Diese würde das erste Dipeptid einer Aminodicarbonsäure sein.

Experimenteller Teil. Ausführlicheres siehe Original. — Zur Trennung des α -Bromisocapronyl-l-asparagins in die Isomeren säuert man die alkal. Lsg. sofort nach der Kuppelung von Asparagin u. α -Bromisocapronylchlorid mit wenig $\frac{1}{1}$ -n. HCl an; es fällt zuerst das schwerer l. l- α -Bromisocapronyl-l-asparagin (Krystalle aus h. W., l. in 200—300 Tln. W. von 25°; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = —30,1°), bei weiterem Ansäuern ein Gemisch mit der d-Verb. u. zuletzt ziemlich reines d- α -Bromisocapronyl-l-asparagin (Mol.-Gew. 309) aus; Prismen aus w. W., feine Nadelchen aus alkal. Lsg. mit 1 Mol. H_2O , das bei 75° im Vakuum entweicht. F. der trockenen Substanz 146—148° (korr.), l. in 2—3 Tln. sd. W., in 100—150 Tln. W. von 25°; $[\alpha]_D^{20}$ in alkal. Lsg. = +15,7° ($\pm 0,4^\circ$). — d-Leucyl-l-asparagin, $C_{16}H_{21}O_4N_2$ (245); aus l- α -Bromisocapronyl-l-asparagin bei 8-tägigem Stehen mit wss. NH_3 von 25% Mrk. Kombination von Prisma u. Doma oder sechsseitige Tafeln (aus wenig h. W.) mit 2 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 100° entweicht, F. gegen 230° (korr.) unter Zers., swl. in absol. A.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —53,8° ($\pm 0,4^\circ$). — l-Leucyl-l-asparagin, $C_{16}H_{21}O_4N_2$, dargestellt aus d- α -Bromisocapronyl-l-asparagin ähnlich dem Isomeren; feine Nadeln oder Prismen (aus h. W. + A.), enthält aus W. 1 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 80° entweicht; F. gegen 228° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +17,8°; gibt mit Alkali u. Cu-Salz blauviolette Färbung; gibt bei der

Hydrolyse mit 10%,ig. HCl l-Leucin. — Verb. $C_{10}H_{16}O_4N_2$ (228); aus l- oder d- oder dem Gemisch der beiden α -Bromisocapronyl-l-asparagine beim Schütteln mit Acetylchlorid. Krystallinischer Nd. (aus Aceton + W.), F. 128—130° (korr.) unter Aufschäumen u. Gelbfärbung; wl. in k. W., l. in h. W. (unter Zers.), ll. in verd. k. Alkali, wird aus dieser Lsg. durch SS. wieder gefällt, gibt beim Kochen mit Alkali NH_3 ; zers. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 (unter B. von Isocapronsäure?)

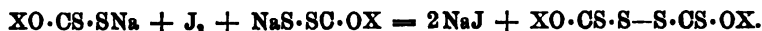
Chloracetyl-l-asparaginychlorid, $C_8H_9O_4N_2Cl$, = $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OOCCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (227); aus Acetylchlorid, Chloracetyl-l-asparagin u. PCl_5 unter Kühlung; l. in k. W. unter baldigem Übergang in Chloracetyl-l-asparagin, l. in A. unter Erwärmung. — *Chloracetyl-l-asparaginyll-leucin*, $C_{11}H_{20}O_5N_2Cl$ (322); zentimeterlange, meist büschelförmig angeordnete, zugespitzte Prismen (aus W.), F. unscharf gegen 167° (korr.) unter Rotfärbung, schmeckt nicht bitter. — *Äthylester*, $C_{14}H_{24}O_5N_2Cl$ (350); mkr., meist su warzenartigen Klumpen verwachsene Nadeln (aus h. W.), F. 168 bis 167° (korr.), zwl. in k. W., all. in h. W. u. A., swl. in Ä., schmeckt sehr bitter, dreht in alkoh. Lsg. ziemlich stark rechts; gibt mit wss. oder besser fl. NH_3 *Glycyl-l-asparaginyll-leucin*, $C_{11}H_{21}O_5N_4$ (I.) (302); mkr., schimmelpilzrasenartig vereinigte Nadeln oder Spieße (aus h. W.) von schwachem Geschmack, verliert im Vakuum bei 80° Krystallwasser, swl. in k. W., ll. in Alkali und Mineralsäuren, die alkal. Lsg. gibt mit Cu-Salzen blauviolette Färbung; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = -48,8°.

l-Asparaginsäuredimethylester, $C_8H_{11}O_4N$ (161); Darst. siehe Original; farblose Fl., Kp_{18} 119—120°; geht bei dreitägigem Erhitzen auf 100° in den *Dimethylester*, $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (258) (mkr. Nadeln, flache Spieße oder lange, dünne Prismen aus h. W., F. gegen 248° korr. unter Braunfärbung, wl. in k. W.), der *2,5-Diketopiperazin-3,6-diessigsäure*, über. Die S., $C_8H_9O_6N_2$ (II.) (230) bildet mkr. schiefe Tafeln oder kurze, schiefe Prismen (aus h. W. + HCl), zers. sich gegen 300° unter Aufschäumen nach vorhergehender Bräunung, swl. in k. W., wl. in h. W. — *Asparagylasparaginsäure* (?), $C_8H_9O_7N_2$ (248); farbloses, sauer schmeckendes Pulver, zers. sich gegen 120° unter starkem Aufschäumen, all. in k. W., fast unl. in k. absol. A., scheint sich beim Aufbewahren zu verändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2048—61. 11/5. [3/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer u. W. W. Holland, *Der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen in der Nähe des Gefrierpunktes von Wasser*. (Vgl. MORSE, FRAZER und LOVELACE, Amer. Chem. Journ. 37. 324; C. 1907. I. 1536.) Vff. berichten eingehend über die Einzelheiten ihrer Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen in der Nähe von 0°. Das bemerkenswerteste Resultat dieser Messungsreihen besteht in der Beobachtung, daß der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen in der Nähe des Gefrierpunktes des Lösungsmittels beträchtlich größer ist, als die für die gleichen Temperaturen berechneten Gasdrucke. Über die Ursachen dieser Erscheinung läßt sich nichts Bestimmtes sagen, bevor weiteres Tatsachenmaterial gesammelt ist. Aus dem Umstande, daß die osmotischen Drucke in der Nähe von 20° u. von 0° nahezu gleich groß sind, könnte geschlossen werden, daß der osmotische Druck im Gegensatz zum Gasdruck nur einen geringen oder keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Ebenso gut kann auch angenommen werden, daß zwischen 0 und 20° eine Temperatur vorhanden ist, bei welcher der osmotische Druck, wie das Volumen des Lösungsmittels, ein Minimum aufweist, von dem aus er nach beiden Richtungen hin ansteigt. Die Methoden der Vff. sind wahrscheinlich genau genug, um mit Sicherheit festzustellen, ob ein solches Minimum existiert oder nicht. Es sind deshalb neue Reihen von Messungen bei Temperaturen zwischen 0 und 20° begonnen worden. (Amer. Chem. Journ. 37. 425—67. Mai. [1/2.] JOHNS HOPKINS UNIV.) ALEXANDER.

Henry John Horstman Fenton, *Die Reduktion von Kohlendioxyd zu Formaldehyd in wässriger Lösung*. Vf. findet, daß bei der Einw. von metallischem Magnesium auf eine wss. Lsg. von CO_2 unter geeigneten Umständen nachweisbare Mengen von *Formaldehyd* entstehen, u. daß die Mengen beträchtlich zunehmen, wenn schwache Basen wie NH_3 , Anilin, Phenylhydrazin oder Aluminiumhydroxyd zugegen sind. Auch *Ameisensäure* läßt sich mit Magnesium zu Formaldehyd reduzieren, so daß sich die Reduktion von CO_2 auch in zwei Stufen, mit Ameisensäure als Zwischenprod., ausführen läßt. Von den bekannten Nachweismethoden für Formaldehyd findet Vf. die folgenden drei am schärfsten: 1. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Nitroprussidnatrium u. NaOH vorübergehende Blaufärbung. 2. Mit alkoh. Gallussäurelsg. u. konz. H_2SO_4 Auftreten eines blauen Ringes. 3. Mit Resorcinlsg. u. konz. H_2SO_4 Auftreten eines roten oder rotvioletten Ringes. Essigsäure gibt mit Magnesium deutliche Mengen Acetaldehyd, während mit Propionsäure u. n. Buttersäure bisher das Ergebnis negativ war. (Proceedings Chem. Soc. 23. 83—84. 28/3; Journ. Chem. Soc. London 91. 687—93. April.) **POSNER.**

Charles Frederic Cross, Edward John Bevan und John Frederic Briggs, *Einwirkung von Alkalistärke auf Schwefelkohlenstoff. Xanthogenester der Stärke*. Alkalistärke in ihrer Hydratform bildet eine gelatinöse, undurchdringliche M., die von CS_2 nur oberflächlich angegriffen wird. Durchfeuchtet man Stärke mit CS_2 u. behandelt dann mit Natronlauge (15—20%ig), so findet Rk. u. Umwandlung in den Xanthogenester (Na-Salz) statt. Die Derivv. sind in jeder Beziehung denen der Cellulose (Journ. Chem. Soc. London 63. 857) analog. Das entstehende Natriumxanthogenat reagiert mit Jod quantitativ nach der Gleichung:

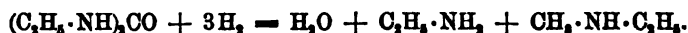


Die Verss. zeigen, daß die ursprüngliche Rk. annähernd nach dem stöchiometrischen Verhältnis $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{CS}_2 : \text{NaOH}$ stattfindet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 90. 28/3; Journ. Chem. Soc. London 91. 612—14. April. Lab. der Soc. Française de la Viscose.) **POSNER.**

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der Isocyanester*. Leitet man *Äthylisocyanat* mit Hilfe eines H-Stromes über eine auf 180—190° erhitete Schicht fein verteilten Nickels, so erhält man als Hauptprod. der Rk. Methyläthylamin neben etwas Äthylamin, Di- u. Triäthylamin. Die Reduktion des Äthylisocyanats verläuft also in der Hauptsache n. im Sinne folgender Gleichung:



Das während der Rk. entstehende W. reagiert mit einem Teil des Äthylisocyanats unter B. von CO_2 u. Diäthylharnstoff, welcher letzterer durch das Ni sofort reduziert wird:



Das Äthylamin erleidet unter dem Einfluß des Ni z. T. eine sekundäre Spaltung in NH_3 u. Di- u. Triäthylamin.

Phenylisocyanat liefert bei der Reduktion durch H in Ggw. von Ni bei 190° in der Hauptsache Diphenylharnstoff neben Anilin, Methan und CO_2 . Die Reduktion vollzieht sich also in folgendem Sinne:



Der größte Teil des bei der Rk. entstehenden W. reagiert sofort auf eine neue Menge Phenylisocyanat unter B. von Diphenylharnstoff u. CO_2 . Die Reduktion

des Phenylisocyanats verläuft also nicht n., sondern unter Abspaltung von CO, welches weiter in Methan übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 824—26. [22/4.].)

DÜSTERBEHN.

Robert Selby Morrell und Albert Ernest Bellars, *Einige Verbindungen des Guanidins mit Zuckerarten*. I. Teil. Wenn eine alkoh. Lsg. von Guanidin zu einer ebensolchen Lsg. von Dextrose, Lävulose, Mannose, Arabinose, Rhamnose, Galaktose oder Maltose hinzugefügt wird, entstehen weiße, mikrokristallinische Ndd. Die Formel für Dextrose-, Lävulose- oder Mannose-Guanidin ist: $3C_6H_{12}O_6, 2CN_2H_4$. In $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. sind die Verbb. zu 71% dissoziiert. Die Gefrierpunktbestimmungen gemischter Lsgg. von Dextrose u. Guanidin nach EULER bestätigen dessen Ansicht von dem sauren Charakter der Kohlehydrate in wss. Lsg. Die Stärke des Guanidins als Base wurde nach zwei Methoden bestimmt und zu 0,8 zu der des Natriumhydrats gefunden. Wss. Lsgg. von Dextrose-, Lävulose- u. Mannose-Guanidin zeigen allmählichen Abfall der optischen Drehung bis zu einem Minimum, das für die drei Verbb. gleich ist. Dies Verhalten ähnelt dem von LOBBY DE BRUYN bei der Einw. von Alkalien auf Zucker gefundenen. Die Unters. der Mutarotation der drei Verbb. ergab folgendes: 1. Der Abfall der optischen Drehung bis zu einem konstanten Minimum stellt anscheinend ein Gleichgewicht dar im Falle des Dextrose- u. Lävulose-Guanidins zwischen zwei Zuckern über eine intermediäre Substanz X, deren Konzentration sehr klein ist: $G \longleftrightarrow X \longleftrightarrow F$. 2. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umformung von Dextrose in Lävulose u. umgekehrt, wurden zu 0,0015; bzw. 0,0021 gefunden. Die Konstanten für den Übergang von Mannose in Lävulose und Dextrose sind 0,0005, bzw. 0,00036. Die Geschwindigkeit der umgekehrten Umlagerung von Lävulose u. Dextrose in Mannose ist sehr klein. 3. Die intermediäre Substanz X verschwindet langsam unter B. von SS. Wenn das optische Gleichgewicht erreicht ist, bleibt das Verhältnis von Lävulose zu Dextrose konstant, bis die B. von SS. aufhört. Diese Umlagerungen lassen sich durch das

Schema: $M \begin{matrix} \nearrow G \\ \searrow F \end{matrix} X \rightarrow \text{Säure ausdrücken.}$ (Proceedings Chem. Soc. 23. 87—88.

28/3. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

William Caldwell und Emil Alphonse Werner, *Derivate des mehrwertigen Jods*. III. Teil. Die Einwirkung der Hitze auf Jodbensoldichlorid und auf die m- und p-Nitro- und p-Chlorderivate. (Fortsetzung von C. 1907. I. 1197.) Wenn man Jodbensoldichlorid erhitzt, so findet bei $112-136^\circ$ plötzliche Zers. statt. Je nach dem Erhitzen werden 17—27% der gesamten Chlormenge in Freiheit gesetzt. Die Haupttrk. besteht in der B. von p-Chlorjodbensol. Behandelt man letztere Verb. in Chlf. mit Chlor, so entsteht p-Chlorjodbensoldichlorid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. Hellgelbe mkr. Nadeln. Beim Erhitzen dieser Verb. findet bei 112° Zers. unter Entw. von 72%, der theoretischen Chlormenge statt. m-Jodnitrobensoldichlorid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$. Glänzende Platten. Bei 103° findet plötzliche Zers. statt unter Entw. von 73%, der theoretischen Chlormenge. p-Jodnitrobensoldichlorid. Bei 106° beginnt Chlorentw. und schreitet bis 173° fort. Es wird die gesamte theoretische Chlormenge in Freiheit gesetzt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 64—65. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 528—31. April. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.)

POSNER.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. III. Teil. dl-Benzylmethyläthylpropylsilicium und Versuche zur Spaltung seiner Sulfonderivate. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 91. 224; C. 1907. I. 1192.) dl-Benzylmethyl-

äthylpropylsilicium (Proceedings Chem. Soc. 21. 65; C. 1905. I. 930) wird durch H_2SO_4 bei 130° sulfoniert und liefert ein Gemisch von SS., von denen zwei in Form ihrer l-Menthylaminsalze isoliert wurden. Analysen des einen dieser Salze scheinen zu zeigen, daß dasselbe sich von *Benzyläthylpropylsilicolsulfosäure* $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ableitet, d. h., daß die Methylgruppe hydrolytisch abgespalten worden ist, ähnlich wie bei der Sulfonierung des Phenylbenzyläthylpropylsiliciums (vgl. l. c.) die Phenylgruppe. Das zweite Salz ist das l-Menthylaminsalz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$. Aus ihm wurden noch die Chinin-, Cinchonidin-, Cinchonin-, Narkotin- und andere Salze dargestellt und unter verschiedenen Bedingungen fraktioniert krystallisiert, aber ohne daß irgend ein Anzeichen für eine Spaltung der S. zu beobachten war.

Benzyläthylsiliciumdichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$. Aus Äthylsiliciumtrichlorid und Magnesiumbenzylchlorid in Ä. unter Eiskühlung. Farblose, bewegliche, rauchende Fl., Kp_{100} . 169° (korr.). Zers. sich mit W. unter B. von *Benzyläthylsilicon*, das später beschrieben werden soll. *Benzyläthylpropylsiliciumchlorid* $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}$. Aus Benzyläthylsiliciumdichlorid u. Magnesiumpropylbromid in Ä. beim Kochen. Farblose, rauchende Fl., Kp_{100} . ca. 195° . Zers. mit W. unter B. des entsprechenden Alkohols u. Oxyds (s. weiter unten). Die Einw. des Chlorids auf Silber-d-bromcamphersulfonat, p-Toluidin u. Natriumacetessigester ergab keine sicheren Resultate. Mit p-Toluidin wurde ein zersetzliches Prod. vom Kp_{100} . 260 bis 265° erhalten, das vielleicht das *Benzyläthylpropylsilicyl-p-toluidid* darstellt. *Benzyläthylpropylsilicol*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiOH}$, entsteht gleichzeitig mit dem entsprechenden Oxyd („Äther“) bei der Zers. des Chlorids mit W. Farblose, bewegliche Fl., Kp_{25} . ca. 155° , unl. in W., leichter als W. *Benzyläthylpropylsilicyloxyd*, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}]_2\text{O}$. Fl. Kp_{25} . $250-260^\circ$.

Es ist früher (l. c.) erwähnt worden, daß Phenylbenzyläthylpropylsilicium mit konz. H_2SO_4 , Benzol und Benzyläthylpropylsilicium und bei weiterem Erhitzen Sulfosäuren liefert. Die dort isolierte *Benzyläthylpropylsilicyloxydisulfosäure* entsteht bequemer aus Benzyläthylpropylsilicol (5 g) u. 2 Vol. konz. H_2SO_4 bei 100° beim Schütteln und wird als Ammoniumsalz isoliert. *Benzylmethyläthylpropylsilicium* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}$ entsteht aus Benzyläthylpropylsiliciumchlorid mit Magnesiummethyljodid bei $110-120^\circ$ (2 Std.). Farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Fl. Kp_{160} . ca. 250° , Kp_{100} . ca. 177° , unl. in W., leichter als W. Sulfoniert man diese Verb. mit konz. H_2SO_4 bei ca. 130° und verwandelt das entstehende Säuregemisch über das Ammoniumsalz in das l-Menthylaminsalz, so lassen sich durch schwierige Fraktionierung folgende beiden Salze isolieren: *l-Menthylaminsalz der Benzyläthylpropylsilicolsulfosäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$. Krystallinisches Pulver aus h. trockenem Aceton. Absorbiert unter Erweichen W. und wird dann wieder krystallinisch hart. Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus feuchtem Essigester. F. unter 100° , swl. in Ä., sd. W. und trockenem Essigester, aber ll. in feuchtem Essigester, ll. in A. F. (wasserfrei) $211-212^\circ$, $[\alpha]_D = -15^\circ$ (0,443 g in 25 ccm Methylalkohol). *l-Menthylaminsalz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$. (Bequemere Darst. s. weiter unten.) Das wasserfreie Salz ist sll. in trockenem PAe., aus feuchtem PAe. krystallisiert es in Platten oder Prismen mit 2 Mol. W., unl. in W., sll. in Essigester, A. u. s. Das wasserhaltige Salz schm. unter 100° , das wasserfreie bei $122-123^\circ$, $[\alpha]_D = -15^\circ$ (0,488 g in 25 ccm Methylalkohol). Ammoniumsalz. Butterartige M., ll. in W. Natriumsalz, sll. in W. Ba-Salz. Butterartige M., unl. in W., ll. in verd. A. — Ca-Salz. Öl, l. in W. Pb-Salz, wl. in W.

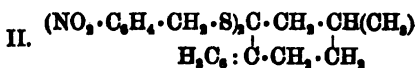
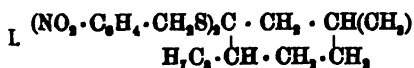
Bequemer entsteht dieselbe Sulfosäure aus Benzylmethyläthylpropylsilicium in 3—4 Vol. trockenem Chlf. mit Chlorsulfosäure in Chlf. unter Eiskühlung. Zur

Darst. der anderen Salze wird die Lsg. des Menthylaminsalzes zunächst mit Soda versetzt u. die Base mit Dampf abgeblasen. — d-Hydrindaminsalz. Öl, swl. in W. — l-Hydrindaminsalz. Öl. — dl-Hydrindaminsalz. Platten aus verd. A. F. 50° bei schnellem, ca. 130° bei langsamem Erhitzen, ll. in A., unl. in W. — d-Bornylaminsalz. Schneearartige Krystalle aus PAe., all. in allen organischen Lösungsmitteln. — Brucininsalz. Öl. — Morphinsalz. Öl. — Normales Chininsalz. Weißes Pulver aus Essigester u. Petroleum. F. 172—173°. Aus wasserhaltigen Lösungsmitteln krystallwasserhaltige Nadeln. F. 130° bei schnellem Erhitzen, ll. in A., Bzl., unl. in W. und Petroleum. — Saures Chininsalz, entsteht aus dem neutralen Salz mit überschüssiger methylalkohol. Salzsäure. F. 207—208°. Krystalle aus trockenem Aceton. — Normales Cinchonidinsalz. Prismen oder Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 194—195°. $[\alpha]_D = -71,9$ (0,5270 g in 25 cem Methylalkohol), ll. in Methylalkohol u. Chlf., unl. in PAe. u. W. — Saures Cinchonidinsalz. Aus dem neutralen Salz mit methylalkoh. HCl. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 220—222°. $[\alpha]_D = -50,3^\circ$ (0,4518 g in 25 cem Methylalkohol), unl. in W., ll. in Methylalkohol. — Normales Cinchoninsalz, Nadeln mit Krystallwasser aus verd. A. oder Aceton. F. 87—90°. F. wasserfrei 110—112°, ll. in Chlf., wl. in PAe. $[\alpha]_D = +115,4$ (0,7170 g in 25 cem Methylalkohol). — Saures Cinchoninsalz. Aus dem neutralen Salz mit methylalkoh. HCl. Krystalle aus verd. Aceton. F. 210—212°. $[\alpha]_D = +78,7^\circ$ (0,3794 g in 25 cem Methylalkohol). — Saures Narkotinsalz. Krystalle aus wss. Aceton. F. ca. 70—85°. $[\alpha]_D = +40,7^\circ$ (0,5839 g in 25 cem Methylalkohol). (Proceedings Chem. Soc. 23. 83. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 717—47. April. Nottingham. Univ. College.)

POSNER.

A. Schaeffer und A. Murúa, *Über einige p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole*. A. SCHAEFFER (Inaug.-Dissert. München 1906) fand, daß das *p*-Nitrobenzylmercaptan sich als qualitatives Reagens auf Aldehyde und Ketone und zur Abscheidung dieser Stoffe eignet, da es gut krystallisiert, nur schwachen Geruch zeigt, beständig ist und gut krystallisierende Mercaptale u. Mercaptole liefert; es eignet sich auch zur Abscheidung und Identifizierung von hydroaromatischen Ketonen. Die Vff. beschreiben eine Anzahl dieser Kondensationsprodd., welche sie sumeist nach PFYLL und WATERS (WATERS, Inaug.-Diss. München 1905) durch Lösen von *p*-Nitrobenzylsinkmercaptid in mit HCl gesättigtem A. und Hinzufügen des Aldehyds oder Ketons darstellten.

p-Nitrobenzylmercaptan, reines, hat F. 51° (WATERS); gibt mit Acetaldehyd: *p*-Nitrobenzyläthylidenmercaptal, $C_{11}H_{11}O_4N_2S_2 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot CH_3$; farblose, mkr. Blättchen (aus absol. A.), F. 82°. — Mit Salicylaldehyd: *p*-Nitrobenzyl-o-xybensalmercaptal, $C_{21}H_{15}O_5N_2S_2$; farblose Prismen (aus absol. A.), F. 152°. — Mit Cuminol: *p*-Nitrobenzyl-p-isopropylbensalmercaptal, $C_{24}H_{24}O_5N_2S_2$; farblose, prismatische Nadeln (aus absol. A.), F. 84°. — Mit Zimtaldehyd: *p*-Nitrobenzyl-phenylpropenylidenmercaptal, $C_{23}H_{20}O_4N_2S_2$; farblose, mkr. Prismen (aus absol. A.), F. 140°. — Mit Menthon: *Menthon-p-nitrobenzylmercaptol*, $C_{24}H_{26}O_4N_2S_2$ (I), Nadeln



(aus absolutem Alkohol), F. 171°. — Mit Pulegon: *Pulegon-p-nitrobenzylmercaptol*, $C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$ (II), farblose, mkr. Blättchen (aus absol. A.), F. 133°. — Aus Furfur entsteht beim Erwärmen mit der Lsg. von reinem *p*-Nitrobenzylmercaptan in absol. A. *p*-Nitrobenzylfurfuralmercaptal, $C_{19}H_{14}O_5N_2S_2$; farblose Blättchen (aus absol. A.), F. 87°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2007—8. 11/5. [27/4.] München. Lab. f. angew. Chemie a. d. Univ.)

BLOCH.

J. Herzog, Diphenylharnstoffchlorid als Reagens für Phenole. Diphenylharnstoffchlorid ist bisher nur vereinzelt zur Best. von alkoholischen Hydroxylgruppen verwendet worden (vgl. H. ERDMANN, HUTH, Journ. f. prakt. Ch. 52. 45; 56. 7; C. 96. I. 312; 97. II. 706; E. ERDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1851; C. 1902. II. 64; J. HERZOG, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 1905. 121; C. 1905. II. 553). Vf. hat nun festgestellt, daß dieses Chlorid auch ein ausgezeichnetes Reagens für Phenole ist, mit denen es leicht gut krystallisierende Verbb. $R \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ liefert. Da tertiäre Alkohole, wie Trimethylcarbinol, diese Rk. nicht geben, so läßt das Diphenylharnstoffchlorid einen charakteristischen Unterschied zwischen dem Verh. der Hydroxylgruppen von tertiären Alkoholen u. Phenolen erkennen. — Nur die Phenolcarbonsäuren geben keine glatte Urethanrk.; auch bei den veresterten Phenolcarbonsäuren treten Unregelmäßigkeiten auf.

Zur Darst. der Phenol-Urethane wird das betreffende Phenol in der vierfachen Menge Pyridin mit Diphenylharnstoffchlorid 1 Std. auf 100° erhitzt. Das Umkrystallisieren erfolgt aus Lg., bei hochmolekularen Substanzen aus A. — Wahrscheinlich bildet sich bei der Rk. zunächst ein Additionsprod., das dann durch die Phenole in saures Pyridin u. Urethan zerfällt: $C_6H_5N(Cl) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 + R \cdot OH = C_6H_5N \cdot HCl + R \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Das als Zwischenprod. auftretende *Diphenylharnstoffchloridpyridin*: $C_6H_5N(Cl) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, läßt sich isolieren, wenn man unter Fortlassung des Phenols Diphenylharnstoffchlorid u. Pyridin reagieren läßt; am Licht sich rot färbende Nadeln aus wasserfreiem A. + Ä.; erweicht bei 105° , schm. bei 110° unter Zers.; sublimiert unter teilweiser Zers.; ll. in W. u. A.; unl. in Ä.; zerfällt bei der Wasserdampfdest. in CO_2 , Diphenylamin u. saures Pyridin. — Mit Phenolen in Rk. gebracht, gibt dieses Zwischenprod. die entsprechenden Urethane besser u. reiner als Diphenylharnstoffchlorid selbst.

Vf. hat folgende Phenoldiphenylurethane dargestellt: *Phenoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_5$, beginnt bei 102° zu erweichen; F. $104-105^\circ$. — *Resorcindiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, F. $129-130^\circ$. — *Pyrogalloldiphenylurethan*, $C_6H_5[O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2]_3$, F. $211,5-212,5^\circ$. — *o-Kresoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; F. $72-73^\circ$. — *m-Kresoldiphenylurethan*; F. $100-101,5^\circ$. — *p-Kresoldiphenylurethan*; F. $93-94^\circ$. — *o-Nitrophenoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; F. $113,5-114,5^\circ$. — *o-Aminophenoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; bei 173° beginnt Gelbfärbung; F. 177° . — *β -Naphtholdiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$; F. $140,5-141,5^\circ$. — *Eugenoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{11}O$; F. $107-108^\circ$. — *Saloldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_9O_2$; F. 143 bis $144,5^\circ$. — Diese Körper lassen sich verseifen durch zweistünd. Erhitzen mit alkohol. KOH auf 100° ; durch Wasserdampf wird dann das Diphenylamin und, nach dem Ansäuern, das Phenol übergetrieben. — Die Urethanverbb. bieten ein bequemes Mittel sowohl für die Reinigung wie für die Identifizierung der Phenole; in letzterem Falle genügt eine Menge von 0,1 g Phenol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1831-34. 11/5. [9/4.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

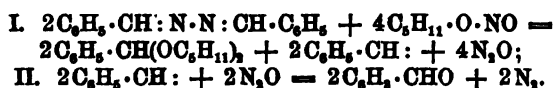
E. Tassilly und J. Leroide, Jodderivate der Methyläther des Brenscatechins. Die Einw. von Jod auf Guajacol in Ggw. von HgO führt zu einem braunen, amorphen Prod., ähnlich demjenigen, welches MESSINGER und VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2312; C. 89. II. 749) durch Einw. von Jod auf eine alkal. Guajacollsg. dargestellt haben. Geht man jedoch von Acetyl- oder Benzoylguajacol aus und bringt diese in Ggw. von CCl_4 und Essigsäureanhydrid mit Jod und HgO in Rk., so erhält man Acetyl-, bzw. Benzoyljodguajacol und durch Verseifung derselben mittels Kalilauge reines, krystallinisches Jodguajacol. *Acetyljodguajacol*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot OCH_3$, Krystalle aus A., F. 74° . — *Benzoyljodguajacol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot OCH_3$, F. $80-81^\circ$, krystallisiert schwer. — *Jodguajacol-1,2,4, OH*.

$C_6H_5J \cdot OCH_3$, farblose, glänzende Blättchen aus 75%ig. A., große, schwach bräunliche Krystalle aus 96%ig. A., F. 87–88°, wl. in k. W., etwas mehr in h. W., etwas flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in den organischen Lösungsmitteln und fetten Ölen, wird von H_2SO_4 und HNO_3 unter Abspaltung von Jod in Sulfo-, bezw. Nitroderivate des Guajacols verwandelt. Das Na-Salz bildet wenig beständige Nadeln.

Das gleiche Jodguajacol erhält man aus dem 4-Nitroguajacol von COUSIN durch Reduktion und Behandeln der Diazoverb. mit konz. HJ. Methylierung des 1,2,4-Jodguajacols führt zu 1,2,4-Jodveratrol, $C_8H_7J(OCH_3)_3$, F. 34–35°, identisch mit dem aus Veratrylamin erhaltenen Prod. Durch Demethylierung wurde stets freies Brenzcatechin, aber kein Jodbrenzcatechin erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 757–59. [8/4.].) DÜSTERBEHN.

G. Paal und Kurt Zahn, *Über 1,1-Diphenylglycerin*. Mit Unterss. über die Synthese diarylsubstituierter Hexite (vgl. PAAL, HÖRNSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1361. 2823; C. 1906. I. 1653; II. 1182; PAAL, WEIDENKAFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2827; C. 1906. II. 1183) beschäftigt, haben Vff. auch die Darst. 1,1-substituierter 3-, 4-, u. 5-atomiger Alkohole begonnen. — Das *rac-1,1-Diphenylglycerin*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, wurde durch Einw. von *Phenylmagnesiumbromid* auf *rac-Glycerinsäuremethylester* in Ä. erhalten. Miteinander verwachsene Tafelchen aus Bal. + Ä.; Blättchen, bezw. Tafeln aus A., je nach Schnelligkeit der Ausscheidung; gesähte und gerippte, tafelförmig ausgebildete Aggregate aus Essigäther + PAe.; F. 157–158°; in kleinen Mengen fast unzersetzt destillierbar; ll. in h. A., Aceton, Essigäther; wl. in h. Bal.; swl. in sd. W. und Ä.; unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1819–21. 11/5. [9/4.] Göttingen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Hartwig Franzen und F. Zimmermann, *Über die Einwirkung von Nitriten und von Nitrosylchlorid auf Aldazine*. Während man *Benzaldazin* mit Amylnitrit längere Zeit kochen kann, ohne daß eine merkliche Einw. stattfindet, erfolgt sofort Rk., wenn man 1–2 Tropfen Acetylchlorid zufügt. Unter Gasentw. entstehen *Benzaldehyd* und *Benzylidenisoamyläther* (*Benzaldehyddiisoamylacetal*). Die Rk. verläuft in der Weise, daß zunächst 2 Mol. Benzaldazin und 4 Mol. Isoamylnitrit sich umsetzen unter B. von 2 Mol. Acetal, 4 Mol. N_2O und 2 Mol. eines Restes $C_6H_5 \cdot CH$; letzterer wird jedoch sofort durch 2 Mol. N_2O , unter Entw. von N, zu Benzaldehyd oxydiert. Das entweichende Gas muß daher zu gleichen Volumenteilen aus N_2O und N_2 bestehen, was auch experimentell festgestellt wurde:



Statt Amylnitrit kann auch Äthylnitrit verwendet werden; desgleichen sind substituierte Aldazine dieser Rk. fähig. So lieferte *Isopropylbenzaldazin* mit Amylnitrit *Isopropylbenzyliden-diisoamyläther* und *Cuminaldehyd*. — Dagegen gaben Verss. mit *Salicylaldazin* und mit *o-Methoxybenzaldazin* ein negatives Resultat.

Nitrosylchlorid, aus Amylnitrit und Acetylchlorid in absol. Ä. bereitet, liefert mit Benzaldazin, das in groben Stücken eingetragen werden muß, unter Wärme- und Gasentw. Benzalchlorid, Benzaldehyd, N_2O und N_2 :



Mit Rücksicht auf diese Gleichung könnte sich die obige Rk. zwischen Amylnitrit und Benzaldazin vielleicht so erklären lassen, daß das primär gebildete

Benzalchlorid auf den im Amylnitrit frei vorhandenen Amylalkohol einwirkt unter B. von Benzylidenisoamyläther und HCl. Da diese Anschauung sich jedoch durch angestellte Verss. nicht hat stützen lassen, so verdient die erstere Interpretation den Vorzug, obwohl sie das Acetylchlorid unberücksichtigt läßt.

Benzylidendiisoamyläther, $C_{17}H_{32}O_2$, aus Amylnitrit, Benzaldasin und wenig Acetylchlorid in Bzl. Kp_{14} . 161° . — Von den entstehenden Nebenprodd. wurde Benzaldehyd als Benzaldasin vom F. 93° identifiziert. — *Benzylidendiäthyläther*, $C_{11}H_{20}O_2$, Kp_{13} . 145° , bildet sich neben Benzaldehyd, N_2O und N bei der Einw. von Benzaldasin auf Äthylinitrit und wenig Acetylchlorid in Bzl. — *p-Isopropylbenzylidendiisoamyläther*, helles Öl, aus Isoamylinitrit, p-Isopropylbenzaldasin und wenig Acetylchlorid in Ä. — Nach der Einw. von Nitrosylchlorid auf Benzaldasin in Ä. ergaben sich bei der Fraktionierung zunächst: Isoamylacetat, dann Benzaldehyd und schließlich das stechend riechende Benzalchlorid vom Kp. $205-206^\circ$, das durch Verseifung zu Benzaldehyd identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2009—12. 11/5. [18/4.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Marcel Sommelet, *Synthese der sich von den α -Glykoläthern ableitenden gesättigten Aldehyde*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 404—9. 20/4. — C. 1907. I. 873.) DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis der Oxybenzoate*. Um festzustellen, ob die p-Oxybenzoesäure in Salicylsäure übergehen kann, hat Vf. den Einfluß der Hitze auf p-oxybenzoesaures Ba studiert. Während in den ersten Verss. eine Veränderung des Salzes nicht zu beobachten war, verwandelte sich dasselbe, als es 32 Stunden auf $235-240^\circ$ und darauf 2 Stunden auf 285° erhitzt wurde, zwar nicht in Salicylsäure, sondern in einen Farbstoff, eine braune, phenolartig riechende M., die in k. W. teilweise mit hellroter, in h. W. mit hyacinthroter, in NH_3 und Kalilauge mit hellroter, in HCl und Eg. mit dunkelgelber, in verd. HNO_3 (1 + 1) mit brauner, in gewöhnlicher H_2SO_4 mit hellroter, in Ä. nach Zusatz von HCl mit granatroter Farbe l. in starkem Ä. unl. war. Die Rk. dürfte im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



p-Oxybenzoesaures Ba: Beginnt bei $280-281^\circ$ CO_2 zu entwickeln; innerhalb 1 Stunde werden von 10 ccm W. bei 18° 1,4 g, von 10 ccm Holzgeist bei $16,2^\circ$ 0,37 g, von 10 ccm 95%ig. Ä. bei $19,5^\circ$ 0,27 g gelöst. — p-Oxybenzoesaures Ca: Beginnt bei $245-246^\circ$ CO_2 zu entwickeln; innerhalb 1 Stunde werden von 10 ccm W. bei 20° 1,09 g, von 10 ccm 95%ig. Ä. bei 18° 1,13 g gelöst. Mit Holzgeist verbindet sich das Salz bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen liefert diese Verb. Methanol und etwas Formaldehyd, um dann zu verkohlen. Versetzt man das Salz allmählich mit W., so wird die M. ähnlich wie Gips fest. — Salicylsaures Ba: Beginnt bei $250-251^\circ$ CO_2 zu entwickeln; innerhalb 1 Stunde werden von 10 ccm W. bei 18° 0,28 g, von 10 ccm Holzgeist bei 18° 0,18 g, von 10 ccm Ä. bei $16,5^\circ$ 0,133 g gelöst. — Salicylsaures Na: Beginnt bei $260-261^\circ$ CO_2 zu entwickeln; l. bei gewöhnlicher Temperatur in 1,55 Tln. W., bei $16,5^\circ$ in 20,9 Tln. 95%ig. Ä., bei 16° in 11,4 Tln. Holzgeist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 756—57. [8/4.*]) DÜSTERBEHN.

J. Moll Van Charante, *Über die Salicylsäuresynthese*. (Vortrag, gehalten auf dem 11. Natur- und Geneeskundig Congres te Leiden.) Bei der Umsetzung von Na-Phenolat in Salicylat bildet sich als erstes Zwischenprod. Na-Phenylcarbonat, das nur mit Hilfe eines Moleküls Na-Phenolat in Salicylat übergehen kann. Und

swar entsteht damit zunächst ein Additionsprod., $C_6H_5OC(ONa)_2 \cdot OC_6H_5$, das durch intramolekulare Atomverschiebung in $C_6H_5(OH) \cdot C(ONa)_2OC_6H_5$ übergeht, um dann in Na-Salicylat und Na-Phenolat gespalten zu werden. Zu dieser Anschauung ist Vf. aus eigenen Beobachtungen gekommen, hat aber auch in der Literatur Stützen dafür gefunden.

Daß das Salicylat nicht durch direkte Einw. des bei der Erhitzung des Na-Phenylcarbonats entstehenden CO_2 auf Na-Phenolat gebildet wird, glaubt Vf. damit beweisen zu haben, daß der CO_2 -Druck einer mit Phenylcarbonat gefüllten, hundert Stunden auf 100° erhitzten Röhre auch nach 4 Wochen noch derselbe war. Das angenommene Additionsprod. konnte nicht isoliert werden, von dem erhitzten Na-Phenylcarbonat aber hatten sich ca. 10% in Na-Salicylat umgesetzt. Durch Ä. wurde dem Reaktionsprod. auffallend viel, 14%, Phenol entzogen und mit Aceton darauf unter Gasentw. und Temperaturerhöhung, wohl eine Folge der Zers. von 50 bis 60% unangegriffenem Phenylcarbonat, eine Lsg. erhalten, aus der mit PAe. weiße, acetonhaltige Nadelchen ausgefällt wurden, die an der Luft verwitterten. Die Analyse stimmte auf eine Verb. von je einem Molekül Na-Salicylat u. Aceton, das Mol.-Gew. war aber viel größer, als man danach hätte erwarten sollen. Dieselbe Verb. entstand auch beim Umkrystallisieren von Na-Salicylat aus Aceton u. PAe. Mit Jodmethyl lieferte die Verb. keine nennenswerten Mengen Salicylsäureester.

Na-Phenolat, l. in sd. Aceton, bei Zimmertemperatur erst in 1000 Teilen, krystallisiert daraus in cm-langen Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Aceton, das im Vakuum über H_2SO_4 wieder entweicht. — *Na-Phenylcarbonat* zeigt beim Auflösen in Aceton heftige CO_2 -Entw. und schwache Temperatursteigerung. Es wird etwa $\frac{1}{2}$ der gesamten CO_2 frei, und die entsprechende Menge Phenol gebildet. Ungelöst bleibt ein Gemisch von saurem und neutralem Na-Carbonat. In Anbetracht der Verwendung nur trockener Reagenzien glaubt Vf., daß die zur Umsetzung von $3C_6H_5OCOONa$ in $3C_6H_5 \cdot OH + CO_2 + NaHCO_3 + Na_2CO_3$ notwendigen $2H_2O$ aus dem Aceton durch B. von Kondensationsprodd. gewonnen werden. — *Na-Salicylat*, l. in 21 Teilen Aceton bei 16° . — *Dinatriumsalicylat*, unl. in Aceton. (Chemisch Weekblad 4. 324 bis 329. 18/5.)

LEIMBACH.

Francesco Nicola, *Einwirkung von Monomethylamin auf den Salicylsäure- und Äthylsalicylsäuremethylester*. Ammoniak liefert bekanntlich mit Salicylsäure- und Äthylsalicylsäuremethylester Salicylamid (vergl. CAHOUS, Ann. Chim. et Phys. 10. 349), bezw. Äthylsalicylamid (vergl. LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 98. 280). Eine wss., 33%, ig. Monomethylaminlg. verhielt sich, wie zu erwarten war, ähnlich wie NH_3 . Mit Salicylsäuremethylester entstand, allerdings weit schwieriger, erst bei 4-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr bei 100° *Methylsalicylamid*. Mit dem Äthylsalicylsäuremethylester trat dagegen auffälligerweise Verseifung ein, indem nur Äthylsalicylsäure erhalten wurde.

Experimenteller Teil. Zu 20 g Methylsalicylat, $C_6H_5(OH)COOCH_3$, Kp. 217° bis 218° , fügt man allmählich unter Kühlung 7,36 g KOH in wss. Lsg. und 10 g des so erhaltenen K-Salzes werden behufs Darst. des Äthylsalicylsäuremethylesters in 10 g absol. A. im Einschlußrohr bei 100° 4 Stunden mit 8,2 g C_2H_5J behandelt. Beim 4-stdg. Erhitzen von 20 g Methylsalicylsäureester mit 12,8 g Monomethylamin in 33%, ig., wss. Lsg. im Einschlußrohr bei 100° entsteht der *Methylester des Salicylamids*, $C_6H_5(OH)CONHCH_3$, weiße Blättchen, F. 91° , sl. in sd. W., swl. in k. W., all. in A. u. Ä. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ violett u. zers. sich mit KOH in Monomethylamin und Kaliumsalicylat. Der *Äthylsalicylsäuremethylester*, $C_6H_5(OC_2H_5)COOCH_3$, Kp. 260° , ergab mit Monomethylamin unter den verschiedensten Bedingungen immer nur unter Verseifung die *Äthylsalicylsäure*, $C_6H_5(OC_2H_5)COOH$.

(Giron. Farm. Chim. 56. 193—97. 15/5. Chem.-pharmazent. u. toxikolog. Lab. von Prof. GUARESCHI.) ROTH-Cöthen.

L. Balbiano, *Über die stereoisomeren 1-Oxmethyl-p-phenyl-1,2-propylen glykole*. Im Verein mit V. PAOLINI u. G. DE CONNO hat Vf. unter den augenscheinlich von VARENNE u. GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 591; C. 1905. I. 1013) innegehaltenen Bedingungen alkoh. KOH auf Dibromanethol einwirken lassen, dabei aber nicht ein Glykol, $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCHOHCH}_2$, wie die französischen Forscher annahmen, sondern das *Äthylanisylketon*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$, erhalten. Bei der Oxydation von Anethol mit einer wes. Mercuriacetatslg. unter den früher angegebenen Bedingungen (vergl. Vf. und NARDACCI, Gas. chim. ital. 36. I. 257; C. 1906. II. 120) wurde, außer dem bereits beschriebenen Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, noch ein zweites, ebenfalls festes Prod., $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, gewonnen, wahrscheinlich zwei geometrisch Isomere, da das letztere Glykol sich zum Teil bei der Esterifizierung mit Acetanhydrid und darauffolgende Verseifung in das andere verwandelt. Ein öliges Prod., wie das von VARENNE u. GODEFROY (l. c.), wurde nicht beobachtet. Weitere Unters. über die Natur der beiden Glykole sind noch im Gange, sumal auch im Hinblick auf die Verschiedenheit der Ergebnisse des Vfa. mit denen von TIFFENEAU und DAUFRESNE (s. nachst. Ref.).

Experimenteller Teil. Das nach LADENBURG u. GUNTHERT bereitete *Dibromanethol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$, F. 67°, wurde (20 g), in 40 g 95%ig. A. gel., 3—4 Stdn. am Rückflußkühler mit einer Lsg. von 7,5 g KOH in 75 ccm 90%ig. A. erhitzt, der A. abdestilliert, der Rückstand mit der 3—4fachen Menge W. verd. u. im H_2O -Dampf destilliert. Das dabei erhaltene Prod., $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, D_{20}^{25} 1,079, $K_{\text{p}100}$ 140—141°, $K_{\text{p}170}$ 266—267°, erwies sich als das *Anisylketon* von WALLACH, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$, und wurde noch durch sein *Semicarbazon*, F. 174°, und sein *Oxim*, F. 74°, identifiziert. — Bei der Einw. von Mercuriacetat auf Anethol in der früher angegebenen Weise während der Monate Juli bis Oktober wurde das bereits beschriebene β -Glykol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Krystalle (aus A. oder sd. W.), F. 114—115°, statt des früher angegebenen F. 98°, der sich noch auf ein Gemisch der Isomeren bezog, erhalten. Aus den Mutterlaugen konnte ein Isomeres α in der Form des Hydrats $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, F. 30—31°, isoliert werden, das wasserfrei weiße Krystalle, F. 62 bis 63° bei raschem Erhitzen, bei langsamem zwischen 58—68° schm. infolge schon eintretender Umwandlung in das Isomere, bildet. *Diessigsäureester*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2$. B. Beim Erhitzen von 5 g des α -Glykols in 12 ccm Acetanhydrid. Farblose, viscose Fl., bei -15° dichter, ohne zu krystallisieren, $K_{\text{p}20}$ 203°, l. in A. Bei der Verseifung des Esters mit Natriumalkoholat wurden Krystalle des β -Glykols, F. 108°, erhalten neben dem Ausgangsprod., dem α -Glykol, so daß also eine teilweise Umwandlung des α - in das β -Glykol stattfindet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 477—84. 7/4. Rom. Chem.-pharmazent. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Tiffeneau und Daufresne, *Über die Dibromide der Allylphenoläther; Bildung von Cyclopropanolen*. Die Dibromide der Allylphenoläther tauschen, wie diejenigen der Propenylphenoläther, ihr dem aromatischen Kern v. Bromatom leicht gegen OH aus. So liefern sie beim Erhitzen mit alkoh. Kaliumacetatslg. Acetobromhydrine: $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, die bei der Behandlung mit sd. alkoh. Kalilauge in Cyclopropanole übergehen:



Diese Cyclopropanole sind ausgezeichnet durch ihre leichte Überführbarkeit in Hydratropaaldehyde, $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$, und die erhebliche Höhe ihrer D.D. oder

der D.D. ihrer Acetate, wodurch sie sich von den isomeren Äthylenoxyden scharf unterscheiden.

Esdragoldbromid, durch Bromieren von Esdragol in der Kälte in Ggw. von CS_2 , Kp.₁₈ 188—192° unter Zers., D¹⁷. 1,639. — Acetobromhydrin, Kp.₁₈ 160° unter Zers., D° 1,249, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — **Anisylcyclopropanol**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$, durch 12-stdg. Erhitzen des Acetobromhydrins mit alkoh. Kalilauge oder durch 24-stdg. Kochen des Dibromids mit wss. K_2CO_3 -Lsg., im letzteren Falle mit etwas p-Methoxyhydratropaaldehyd verunreinigt, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 79°, zers. sich allmählich im Vakuum über H_2SO_4 sd. unter n. Druck bei 250—260° unter Übergang in p-Methoxyhydratropaaldehyd. — **Anisylcyclopropanolacetat**, Kp.₁₈ 164—165°, D° 1,123.

Safrolädbromid liefert das entsprechende Cyclopropanol $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp.₁₈ 170—178°, D° 1,236, welches sich in **Methylendioxyhydratropaaldehyd** isomerisiert u. ein **Acetat** von der D° 1,255 bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 924—26. [29/4.])

DÜSTERBEHN.

Johannes Müller, *Untersuchung über den Scyllit*. (I. Mitteilung.) Der von STAEDELER 1856 in den Organen von Plagiostomen entdeckte **Scyllit** wurde bereits von seinem Entdecker für eine dem in den Tiermuskeln vorkommenden **Inosit** nahe-stehende Substanz gehalten, ohne daß durch Elementaranalyse der Beweis für die Richtigkeit der Vermutung erbracht war. Vf. weist durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Rkk. durch Acetylierung und polarimetrische Messung die Identität des Scyllits mit einem bisher unbekannten, optisch inaktiven Inosit von der Formel eines Cyclohexanhexols nach, dessen Krystalle kristallographisch bestimmt wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1821—26. 11/5. [3/4.] Rostock. Physiol. Inst.)

LÖB.

J. Gutt, *Ein Beitrag zur Kenntnis der hexahydroaromatischen Amine*. Der Vf. hat die fünf theoretisch möglichen isomeren Monoamine des 1-Methylcyclohexans untersucht, die sich durch die FF. ihrer Benzoylverb. gut charakterisieren lassen. Die Amine wurden aus den um ein C-Atom reicheren Carbonsäuren nach der Methode von JEFFREYS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 898; C. 97. I. 1022) gewonnen. — **Methyl(1)-cyclohexan(3)-derivate** (m-Verb.). **β-Methylcyclohexanol**, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$. Kp.₂₀ 91,5—92,5°, $\alpha_D = -3,68^\circ$ (l = 1 dm); D²⁰. 0,9144; $n_{20} = 1,4555$. — Der Alkohol gibt mit PCl_5 das **Chlorid**, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$; Kp.₁₀₀ 92—92,5°; $\alpha_D = -0,58^\circ$ (l = 1 dm), D²⁴. 0,9424; $n_{21} = 1,457$. — Aus dem Chlorid wird durch Mg u. CO_2 in Ä. die **Hexahydro-m-toluylsäure**, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{H}$, erhalten; Kp.₁₈ 132,5°, $\alpha_D = +1,25^\circ$ (l = 1 dm), D²⁰. 0,9984; $n_{20} = 1,4551$. — **Chlorid**. Kp.₁₈ 80—81°. — **Amid**. $[\alpha]_D = -3,22^\circ$ (1,242 g in 10 ccm Äthylalkohol). — Aus dem Amid in Methylalkohol wird in Ggw. von Na-Methylat durch Br das **Urethan**, $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, erhalten. F. 60—61°; Kp. ca. 240°; Kp.₁₈ 123—123,5°, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D = -21,48^\circ$ (0,745 g in 10 ccm Bsn.). — Bei der Dest. des Urethans mit gelöschem Kalk entsteht das **1-Methyl-3-aminocyclohexan**, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$; Kp.₇₄₈ 150—150,5°, D²². 0,8441; $n_{23} = 1,4488$; $\alpha_D = 0,8^\circ$ (l = 0,5 dm). — **Benzoylverb.** Nadeln aus A., F. 163—163,5° (korr.). — Um die Konstitution des Amins sicherzustellen, wurde sein Hydrochlorid durch KNO_3 in Ggw. von wenig konz. HCl wieder in das ursprüngliche **β-Methylcyclohexanol** übergeführt und dieses als **Phenylcarbaminsäureester** (Krystalle aus A + Lg., F. 118—118,5°) identifiziert. Der A. gibt mit HJ im Rohr bei 100° ein **Jodid**, das durch Zn u. Essigsäure zu Methylcyclohexan, C_6H_{11} , reduziert wird.

1-Methylcyclohexan-2-derivate (o-Verb.). **1-Methyl-2-chlorhexan**, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$. Kp.₁₀₀ 88—89°; Kp.₇₄₈ 156—158° unter geringer Zers.; D^{18,5}. 0,98; $n_{18,5} = 1,4635$.

4*

— Die aus dem Chlorid durch Mg u. CO₂ erhaltene *Hexahydro-o-toluyldsäure* schm. bei ca. 50°, Kp_{12,5}. 125°; Kp_{7,0}. 239–240°. — *Chlorid*, C₇H₁₃·COCl. Kp₁₂. 75–76°; D₂₀⁴. 1,0544; n_{D20} = 1,4653. — *Amid*, F. 180–181°. — *Urethan*, C₇H₁₁O₂N. Schuppen aus wss. A., F. 76–77°; Kp₁₄. 123°. — Das aus dem Urethan durch Dest. mit Ca(OH)₂ erhaltene *1-Methyl-2-aminocyclohexan*, C₇H₁₃·NH₂, siedet bei 149–150° (korr.); D₁₄⁴. 0,8611; n_{16,5} = 1,4575. — Hydrochlorid. Nadeln, aus A. durch Ä. gefällt. — C₇H₁₃N·HAuCl₄. Gelbe Nadeln, F. 205–207°, ll. in A. — (C₇H₁₃N·HCl)₂PtCl₄. Gelbe Platten, zers. sich bei ca. 250°; ll. in A. — *Benzoylverb.* Nadeln aus A., F. 146–147°.

1-Methylcyclohexan-4-derivate (p-Verbb.). Das 1-Methylcyclohexanol (4) gibt mit PCl₅ das 1-Methylcyclohexen (3) (Kp_{7,0}. 102,5–103°) und das *1-Methyl-4-chlorhexan*, C₇H₁₃Cl; Kp₁₀₀. 92–92,5°; Kp_{7,55}. 159°; D₁₄⁴. 0,9737; n_{16,5} = 1,4583. — *Hexahydro-p-toluyldsäure*, entsprechend den isomeren SS. dargestellt. F. 110–111°, Kp₁₆. 135°. — *Amid*. Krystalle aus A., F. 220–221° (korr.). — *Urethan*, C₇H₁₁O₂N. Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 76–76,5°; Kp₂₁. 138–139°. — *1-Methyl-4-aminocyclohexan*, C₇H₁₃N, aus dem Urethan wie oben gewonnen. Kp_{7,45}. 150 bis 150,5°; D₁₄⁴. 0,8573; D₂₀⁴. 0,8472; n_{16,5} = 1,4535. — Hydrochlorid. Schuppen aus A. durch Ä., F. ca. 260°. — C₇H₁₃N·HAuCl₄. F. 189–190°. — (C₇H₁₃N·HCl)₂PtCl₄. Zers. sich bei ca. 290°. — *Benzoylverb.* Nadeln oder Platten aus 50%ig. A., F. 180 bis 181°.

Die in der Methylgruppe substituierten Derivate des Methylcyclohexans (primäre Verbb.). Das aus Hexamethylen dargestellte *Chlorocyclohexan* (Kp_{7,50}. 143°; D₂₀⁴. 0,9986; n₁₉ = 1,4625) liefert mit Mg und Trioxymethylen in Ä. den primären Alkohol. Das aus diesem mittels PCl₅ gewonnene *Chlorid* C₇H₁₃Cl sd. bei 98–99° unter 100 mm und bei 166–167° unter 745 mm; D₂₂⁴. 0,9637; n₂₂ = 1,4565. Bei der unbefriedigenden Ausbeute an Chlorid wird für synthetische Vers. besser das *Jodid* verwendet, das beim Erhitzen des Alkohols mit J u. rotem P in 85% Ausbeute entsteht. — *Hexahydrophenyllessigsäure*, C₈H₁₄O₂, aus dem Chlorid oder Jodid wie oben erhalten. F. 32–33°, Kp₁₅. 134–135°, Kp_{7,45}. 245–246°; D₂₂⁴. 0,985; n₂₂ = 1,4573 (im Zustande der Überschmelzung). — *Amid*, C₈H₁₅ON. F. 171–172° (korr.). — *Urethan*, C₈H₁₅ON. F. ca. 35°; Kp₁₅. 140°. — *Hexahydrobenzylamin*, C₇H₁₃N, aus dem Urethan durch Dest. mit Ca(OH)₂ gewonnen; Kp. 163,5° (korr.), D₂₀⁴. 0,8702; D₁₄⁴. 0,8746; n₁₆ = 1,4646. — C₇H₁₃N·HCl·AuCl₃. Platten, F. 183°; swl. in W. — (C₇H₁₃N·HCl)₂PtCl₄. Platten, zers. sich oberhalb 280°; swl. in W. *Benzoylverb.* F. 107–108°.

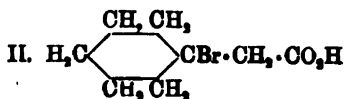
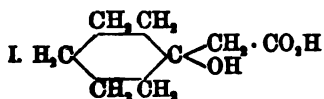
1-Methylcyclohexyl-1-derivate (tertiäre Verbb.). Das aus Cyclohexanon mittels Magnesiummethyljodid gewonnene *1-Methylcyclohexanol* (1) schm. bei 96°. — *1-Methyl-1-chlorcyclohexan*, C₇H₁₃Cl, aus dem Alkohol durch HCl erhalten. Kp₁₀₀. 86°, Kp_{7,0}. 151°; D₂₀⁴. 0,9684; D₁₀⁴. 0,9772; n₁₇ = 1,4582. — Die *1-Methylcyclohexancarbonsäure* (2), C₈H₁₄O₂, die aus obigem Chlorid durch Mg u. CO₂ neben Methylcyclohexan und Methylcyclohexen erhalten wird, schm. bei 38–39°; Kp₁₄. 137 bis 138°; Kp_{7,45}. 234°. — *Amid*. Krystalle aus Essigester, F. 68–69°. — *Urethan*, C₈H₁₁O₂N. F. ca. 33°; Kp₂₁. 124–125°. — *1-Methyl-1-aminocyclohexan*, C₇H₁₃N. Kp_{7,50}. 142–142,5°; D₂₀⁴. 0,8565; D₁₀⁴. 0,8652; n₁₆ = 1,4547. — (C₇H₁₃N·HCl)₂PtCl₄. Tiefgelbe Nadeln aus h. W., zers. gegen 260°; swl. in W. — C₇H₁₃N·HCl·AuCl₃. F. ca. 225° unter Zers. — *Benzoylverb.* Nadeln aus verd. A., F. 101–101,5° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2061–70. 11/5. [25/4.] Moskau. Lab. f. org. u. anal. Ch. der Univ.)

SCHMIDT.

O. Wallach, *Über Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe*. Die Synthese derartiger, noch wenig bekannter Verbb. ist vom Vf. auf folgendem Wege durchgeführt worden: die einfachsten cyclischen Ketone, Cyclopentanon, Cyclohexanon,

Cycloheptanon wurden bei Ggw. von Zink mit Bromessigester kondensiert und in den entstehenden Oxyestern mittels HBr das Hydroxyl durch Brom ersetzt; die so erhaltenen, gebromten Säureester oder freien Säuren wurden mittels Zink und Essigsäure zu halogenfreien Verbb. reduziert. Zu den gleichen halogenierten SS. gelangt man auch, wenn man den Oxyssäuren erst Wasser entzieht und an die gewonnenen, ungesättigten SS. Halogenwasserstoff anlagert.

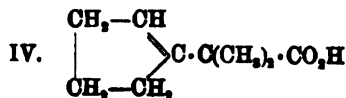
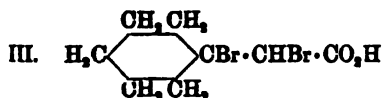
1. Verbindungen aus Cyclohexanon. *Cyclohexanolelessigsäure* (I), F. 63 bis 64°, Kp₁₅. 164—166°. — *Monochlorcyclohexylelessigsäure*, C₆H₁₀: CCl·CH₂·CO₂H, F. 83°. — *Monobromcyclohexylelessigsäure*, C₆H₁₀: CBr·CH₂·CO₂H, F. 89—90°. — *Monojodcyclohexylelessigsäure*, C₆H₁₀: CJ·CH₂·CO₂H, F. 99—100°. — *Dibromcyclohexylelessigsäure* (II), F. 119—120°. — *Dibromcyclohexylelessigsäure* (III), F. 133—134°. —



Cyclohexylelessigsäure, C₆H₁₁·CH₂·CO₂H, F. 30—31°, Kp. 245—247°. — *Cyclohexylacetamid*, C₆H₁₁·CH₂·CONH₂, F. 168°. — *Cyclohexylacetonitril*, C₆H₁₁·CH₂CN, Kp. 215—217°. — *Cyclohexylmethylamin*, C₆H₁₁·CH₂·NH₂, gewonnen aus Cyclohexylacetamid durch Einw. von Brom und NaOH; Kp. 162—164°. Chlorhydrat, F. oberhalb 210°. — *Carbamid*, C₆H₁₁·CH₂·NH·CO·NH₂, F. 170—172°. — *Trimethylammoniumjodid*, C₆H₁₁·CH₂·N(CH₃)₃J, F. 225°; Chloroplatinat, F. 240° (Zers.). — *β-Cyclohexyläthylamin*, C₆H₁₁·CH₂·CH₂·NH₂, dargestellt durch Reduktion des Cyclohexylacetonitrils, Kp. 188—189°; Chlorhydrat, F. 252—253°. — *Carbamid*, C₆H₁₁·CH₂·CH₂·NH·CO·NH₂, F. 85—86°. — *Trimethylammoniumjodid*, C₆H₁₁·CH₂·CH₂·N(CH₃)₃J, F. 221—222°. — *Dicyclohexylaceton* (hydriertes Dibenzylketon), C₆H₁₁·CH₂·CO·CH₂·C₆H₁₁, entsteht bei der trocknen Dest. des Ca-Salzes der Cyclohexylelessigsäure; erstarrt bei niedriger Temperatur. Semicarbazon, F. 142—145°.

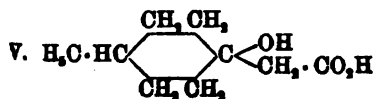
2. Verbindungen aus Suberon. *Suberylessigsäure*, C₇H₁₃·CH₂·CO₂H, Kp₁₅. 165°. — *Monobromsuberylessigsäure*, C₇H₁₃: CBr·CH₂·CO₂H, F. 68—69°. — *Monojodsuberylessigsäure*, C₇H₁₃: CJ·CH₂·CO₂H, F. 80—81°. Die beiden halogenierten SS. schmelzen nicht scharf und zersetzen sich beim Aufbewahren. — *Suberylacetamid*, C₇H₁₃·CH₂·CO·NH₂, F. 146—148°. — *Suberylmethylamin*, C₇H₁₃·CH₂·NH₂, Kp. 195—196°. — *Carbamid*, C₇H₁₃·CH₂·NH·CO·NH₂, F. 127—129°.

3. Verbindungen aus Cyclopentanon (mitbearbeitet von Karl Fleischer). *Cyclopentylelessigsäure*, C₅H₉·CH₂·CO₂H, Kp. 226—230°. — *Cyclopentylacetamid*, C₅H₉·CH₂·CO·NH₂, F. 143—145°. — *Cyclopentylmethylamin*, C₅H₉·CH₂·NH₂, Kp. 139 bis 145°. — *Cyclopentenisobuttersäure* (IV.), Kp₁₇. 148—150. — *Monochlorcyclopentyl-*



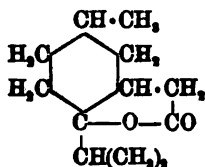
isobuttersäure, C₄H₉: CCl·C(CH₃)₂·CO₂H, F. 122,5—123,5°. — *Monobromcyclopentylisobuttersäure*, C₄H₉: CBr·C(CH₃)₂·CO₂H, F. 113—114° (nicht scharf). — *Monojodcyclopentylisobuttersäure*, C₄H₉: CJ·C(CH₃)₂·CO₂H, F. 107—108°.

4. Verbindungen aus 1,4-Cyclomethylhexanon (mitbearbeitet von Edgar Evans). *Cyclo-1,4-methylhexanolelessigsäure* (V.) wurde in zwei Modifikationen,



F. 139,5—140,5° und 88—90°, erhalten. — *Monochlorcyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, F. 88—89°. — *Monobromcyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, F. 85—86°. — *Dibromcyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, F. 97—99°. — *Cyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, $\text{H}_5\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 63—65°. — *Cyclo-1,4-methylhexylacetamid*, $\text{H}_5\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, F. 161—162°.

5. Verbindungen aus Menthon (mitbearbeitet von E. Schellack). *Menthol-*



essigsäure (VI.), F. 82—83°, Kp_{11} . 193—197°. — *Menthol-*
essigsäuremethylester, F. 32—33°, Kp_{10} . 136—137°. — *Brom-*
menthylessigsäure, F. (schnell erhitzt) 135—137°.

Beim Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln liefert Menthylessigsäure neben flüssiger *Menthylessigsäure* ein Lacton, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (Formel nebenstehend), Kp . 300—305°, D. 1,015, $n_D = 1,4781$; bei Einw. von HJ geht dies Lacton in ein isomeres, F. 88,5—89,5°, über. Beide Modifikationen verhalten sich wie γ -Lactone. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 60—64. [23/2.] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

O. Wallach, *Über das Verhalten der Nitrite primärer Basen und über Ring-
erweiterung carbocyclischer Systeme*. Allgemein ist die Ansicht verbreitet, daß die Nitrite primärer, aliphatischer Amine ganz unbeständige und im Augenblicke des Entstehens zerfallende Verbb. seien. Das ist nach Vf. keineswegs der Fall und trifft noch weniger für die primären, alicyclischen Amine zu, von denen einzelne Nitrite liefern, die aus w. W. umkrystallisiert und in trockenem Zustande Monate lang aufbewahrt werden können. Wenn man solche Nitrite isolieren will, so ist die Hauptbedingung die, daß man jede Spur freier Säure, die in hohem Grade beschleunigend auf die Umsetzungen wirkt, fernhält; am leichtesten lassen sich diejenigen Nitrite isolieren, welche wl. in W. sind. Derartige beständige und wl. Nitrite sind vom Vf. bereits beschrieben worden, so von primären Basen das Feenchylaminnitrit, von sekundären das Dibornylamin- und Dicyclohexylaminnitrit; diesen Beispielen fügt er nun folgende hinzu.

l-Menthylaminnitrit kann man erhalten durch Umsetzen des Chlorhydrats der Base in konz., wss. Leg. mit 1 Mol. künstlichem NaNO_2 ; es krystallisiert aus w. W. in Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei etwa 139° liegt. Kocht man seine wss. mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte Leg., so entsteht neben etwas zurückgebildetem Menthylamin gewöhnliches *l*-Menthol. Das auf gleiche Weise dargestellte *Pinylaminnitrit*, derbe Krystalle (aus W.), die sich bei etwa 125° zers., liefert bei Zers. in wss. Leg. vorzugsweise *Pinocarveol*.

Das Nitrit einer Base wird sich als solches immer dann bei der Umsetzung isolieren lassen, wenn es merklich weniger l. ist, als das Chlorid; ist das Umgekehrte der Fall, so wird die Umsetzung bei steigender Konzentration unter Ausscheidung des Chlorhydrats der Base rückläufig werden können, wie z. B. beim Benzylamin. Sind Nitrit und Chlorhydrat der Base all., so lassen sich durch Eindunsten wenigstens Nitritlagg. erhalten, solange freie S. ferngehalten wird.

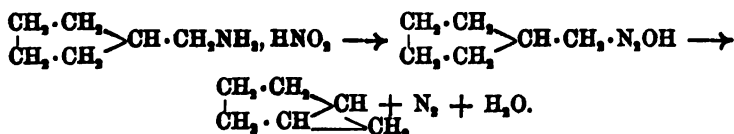
Auf dem angegebenen Wege läßt sich auch von einer aromatischen Base, dem 4-Amino-1,3-xylol, das ein wl. Nitrat liefert, ein Nitrit darstellen, wenn man 5 g des ganz weißen, reinen Chlorhydrats der Base in 20 ccm W. löst, in die mit Eis gekühlte Leg. 2,3 g NaNO_2 , gel. in 5—6 ccm W., einträgt und abkühlt; die sich abscheidenden, schwach gelben Krystalle färben sich allerdings bald gelb und zerfließen nach einiger Zeit zu einem rotbraunen Öl.

Während die Nitrite namentlich der alicyclischen Basen in neutraler wss. Leg. recht beständig sind, zersetzen sie sich sofort, wenn die mit wenig Essigsäure oder Mineralsäure angesäuerte Leg. erwärmt wird, u. zwar, wenn Nebenrkk. unberück-

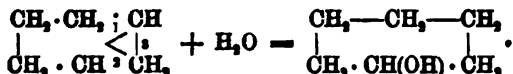
nichtigt bleiben, vorsungsweise entweder unter B. von KW-stoffen oder eines oder mehrerer (isomerer) Alkohole; welche Zersetzungsrichtung bevorzugt wird, scheint von der Natur der vorliegenden Base, sowie von den Versuchsbedingungen abzuhängen. So liefert l-Menthylaminnitrit ziemlich glatt l-Menthol, d-Menthylaminnitrit dagegen im wesentlichen Menthen; aus Isobutylaminnitrit erhält man fast nur KW-stoff, während Thujylaminnitrit unter gleichen Bedingungen auch reichlich Alkohol liefert.

Die Annahme nun, daß im Falle der B. eines Alkohols aus dem Nitrit eines primärenamins dieser stets der dem angewandten Amin entsprechende sei, ist unzutreffend, es können auch isomere Alkohole dabei entstehen, u. neuerdings hat DEMJANOW (C. 1903. I. 828; 1904. I. 1214) sogar beobachtet, daß sich aus Tetramethylenmethylamin Cyclopentanol u. aus Hexamethylenmethylamin Suberylalkohol gewinnen läßt. Diese Beobachtungen weisen auf die Möglichkeit einer *Ringerweiterung bei carbocyclischen Verbb.* hin, der zufolge man mit der Ansicht wird brechen müssen, daß die höheren Ringsysteme stets die unbeständigeren sind. Vf. hat eine Reihe von Cyclylmethylaminen (s. vorsteh. Ref.) auf ihr Verhalten gegen HNO_3 geprüft u. festgestellt, daß ganz neutrale, wss. Lsgg. der Nitrite sich kurze Zeit ohne weitgehende Zers. kochen lassen; durch Ansäuern mit Essigsäure wird aber die Zers. leicht eingeleitet, bei der sich etwas KW-stoff, etwas von dem dem angewandten Methylamin entsprechenden Alkohol und schließlich ein Alkohol des nächst höheren Ringsystems bildet. Auf diese Weise ist es Vf. gelungen, aus Cyclopentylmethylamin, $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, über das Cyclohexanol zum Cyclohexanon und in gleicher Weise vom Cyclohexylmethylamin (Hexahydrobenzylamin) zum Cycloheptanon (Suberon) u. vom Suberylmethylamin zum Cyclooctanon (Aselainketon) zu gelangen; letzteres wurde aus dem bei $163-164,5^\circ$ schm. Semicarbazon (der von DERLON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1901; C. 98. II. 758 angegebene F. 85° ist irrtümlich) in reinem Zustande dargestellt, so daß seine Eigenschaften ermittelt werden konnten; es riecht etwas bittermandelölartig, suberonähnlich, F. $25-26^\circ$, Kp. $195-196^\circ$, D $_{20}^{20}$ 0,9584 $n_D^{20} = 1,4694$.

Was nun den Mechanismus dieses Vorganges anbetrifft, so nimmt Vf. an, daß sich die Übergänge unter intermediärer B. eines unter den gegebenen Bedingungen unbeständigen bicyclischen Systems vollziehen, vielleicht unter primärer Entstehung einer Diazoverb., z. B.:



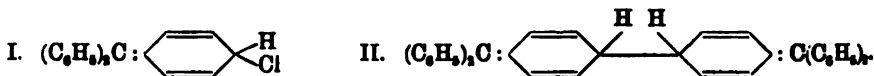
Je nachdem nun die Spaltung an den Bindungen 2, 3 oder 1 des Dreiringes erfolgt, entstehen entweder der dem Ausgangsamin entsprechende primäre Alkohol, resp. ein sekundärer desselben Ringsystems (die unter H_2O -Abspaltung auch in KW-stoffe übergehen können) oder aber der sekundäre Alkohol des nächsthöheren Ringsystems:



Verss. über das Verhalten der Cyclylätlyl- und -propylamine hat Vf. schon in Angriff genommen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 65-76. [23/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

C. J. Enklaar, *Neue Anwendungen der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens*. (Kurzer Bericht über einen Vortrag auf dem 11. Natur- und Genesek. Congres te Leiden.) Vf. hat die bekannte Methode der Reduktion mit reinem H und Metallpulver auf aliphatische, mehrfach ungesättigte Verbb., wie *Ocimen*, *Geraniol*, *Linalool* und *Citral* angewandt. Die KW-stoffe ließen sich leicht in die entsprechenden gesättigten verwandeln, die untersuchten Alkohole wurden teils in ihren Grundkohlenwasserstoff, teils in gesättigte aliphatische Alkohole, das letztere vor allem bei Temperaturen von 130—140°, übergeführt. Der Aldehyd *Citral* aber gab außer den erwarteten aliphatischen Verbb. eine ganze Reihe cyclischer Verbb., unter ihnen einen dem Pfefferminzölmenthol ähnlichen A. Die Hydrierungsmethode nach SABATIER u. SENDERENS ließ sich auch zur Strukturbest. dieser Verbb. benutzen, indem man sie auf dasselbe Decan zurückführte und die aus ihnen erhaltenen gesättigten Alkohole mit synthetisch dargestellten verglich. Besser als Ni eignet sich für die Methode die Verwendung von Cu. Zum Mechanismus der Rk. stellt Vf. die Ansicht in den Vordergrund, daß das Metall den H absorbiert u. keine Verb. mit ihm eingeht. (Chemisch Weekblad 4. 322—24. 18/5.) LEIMBACH.

A. E. Tschitschibabin, *Über einige phenylierte Derivate des p,p-Ditolyls*. Veranlaßt durch die Erörterungen über das GOMBERGsche „Triphenylmethyl“ und die Halogenverbb. des Radikals Triphenylmethyl hat der Vf. das *Tetraphenyl-p,p-ditolyl*, $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$, untersucht. — Nimmt man für das Triphenylchlormethan oder seine tautomere Form die chinoide Struktur (I) an, so kann die B. des genannten KW-stoffs durch Isomerisation des ersten Einwirkungsprod. von Metallen auf die Haloidverbb. des Triphenylmethyls erwartet werden. Als erstes Prod. würde ein KW-stoff II. zu erwarten sein; diese Formel wurde von HEINTSCHEL für den GOMBERGschen KW-stoff vorgeschlagen. Dem GOMBERGsehen „Triphenylmethyl“ in der Struktur sehr nahe verwandt erscheint auch ein KW-stoff, den man aus dem Tetraphenyl-p,p-ditolyl durch Wegnahme der beiden Methinwasserstoffe entstanden denken kann, u. der die Struktur $(C_6H_5)_3C : C_6H_4 : C_6H_4 : C(C_6H_5)_2$, bzw. $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ haben würde. — Die Darst. dieser KW-stoffe gelang durch Reduktion, bzw. Einw. von Metallen auf das bis-Diphenylmethylolbiphenyl oder die entsprechenden Halogenverb. — Der zweite der obigen KW-stoffe, der seiner Struktur nach den Diphenylfarbstoffen (Cöralignon) verwandt ist, gibt Legg. von der Farbe der $KMnO_4$ -Leg.; hinsichtlich seiner geringen Beständigkeit u. seines Verhaltens gegen Luftsauerstoff steht er dem „Triphenylmethyl“ sehr nahe. — Die Halogenverbb. geben mit Metallhalogeniden gefärbte Doppelverbb., die in fester Form oder in Leg. dem Fuchsin sehr ähnlich sind.



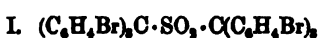
Biphenyl-p,p-dicarbonsäuredimethylester, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (ULLMANN etc., LIEBIGS Ann. 333. 38; C. 1904. II. 43). F. 224°. — Das aus diesem Ester und Phenylmagnesiumbromid in Ä. erhaltene Reaktionsprod. gibt bei der Zers. mit Eiswasser das bis-Diphenylmethylolbiphenyl, $(C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, das zu seiner Reinigung in das Chlorid übergeführt und aus diesem in Pyridinlg. durch h. W. wiedergewonnen wird. Kristallpulver aus Essigester + PAe.; beginnt bei 160—165° zu sintern, schm. allmählich zu einer trüben Fl. zusammen, die bei 186—187° klar wird. Das Glykol gibt mit verschiedenen Lösungsmitteln Additionprodd.: mit Benzol die Verb. $C_{26}H_{20}O_2 \cdot C_6H_5$ (weißes, großkörniges Pulver), mit Eisessig die kristallinische Verb. $C_{26}H_{20}O_2 \cdot 2C_2H_5O_2$, und mit A. prismatische Kristalle von der Zus. $C_{26}H_{20}O_2 \cdot 2C_2H_5O$. — Beim Einleiten von HCl in

die Eg.-Lsg. des Glykols scheidet sich das *bis-Diphenylchloromethylbiphenyl*, $(C_6H_5)_2 \cdot OCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OCl(C_6H_5)_2$, ab; weißes Krystallpulver aus Bzl. durch HCl-Eg.-Lsg., schm. bei 219° zu einer trüben Fl., die sich bei 223° klärt; ll. in Bzl. und Essigester, l. in h. Eg. und h. Nitrobenzol mit roter Farbe; vers. sich mit W. unter B. von HCl. — *Bromid*, $C_{20}H_{12}Br_2$, aus dem Glykol in Eg. durch HBr-Eg. dargestellt; röthliches Pulver, schm. bei $215-219^\circ$ unter Zers., empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Wie das Triphenylcarbinol liefert auch das obige Glykol farbige Verbb., so mit konz. H_2SO_4 eine intensiv rote Lsg., aus der es durch viel W. unverändert gefällt wird. Eine ähnliche Färbung besitzen die Doppelverbb. des Chlorids mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$ u. $SnCl_4$, die in Nitrobenzollsg. erhalten werden. — $C_{20}H_{12}Cl_4 \cdot SnCl_4$. Krystalle von fuchsinähnlichem Aussehen; unl. in Bzl. — Diese gefärbten Doppelverbb. können teilweise auch in wss. Lsg. existieren, z. B. die $ZnCl_2$ -Verb. in stark saurer Lösung.

Beim Kochen der alkoh. Lsg. des Chlorids mit Sn und konz. HCl oder durch Einw. von HJ-Eg. auf das Glykol wird das *bis-Diphenylmethylbiphenyl*, $C_{20}H_{12}$, erhalten; Blättchen aus Bzl. durch A., F. $162-163^\circ$. Der KW-stoff geht mit Br in CS_2 im direkten Sonnenlicht in das oben beschriebene Bromid über. — Bei der Einw. von Metallen, wie Zn, Ag, Cu, auf die Lsg. des Chlorids in einer CO_2 -Atmosphäre werden rotviolette Lsgg. erhalten. Die Unters. der hierbei erhaltenen Substanz ist noch nicht abgeschlossen, doch entsteht sehr wahrscheinlich ein dem „Triphenylmethyl“ (Hexaphenyläthan) sehr ähnlicher KW-stoff. Wie die Lsg. des letzteren absorbieren auch die obigen Lsgg. Luftsauerstoff im Verhältnis von ca. 1 Mol. zu 1 Mol. Ausgangschlorid. — Die unter Luftausschluß filtrierte Lsg., die man durch Einw. von Zn auf die Bzl.-Lsg. erhält, entfärbt sich an der Luft und gibt beim Eindampfen ein Pulver (Peroxyd), das sich in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe löst. — Fällt man die gefärbte Bzl.-Lsg. mit PAe., so erhält man ein violettes Pulver von der Zus. $C_{20}H_{12}$ (s. Einleitung), das bei Luftabschluß getrocknet seine Farbe einige Zeit bewahrt, sich aber beim Trocknen an der Luft schnell unter Oxydation entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1810—19. 11/5. [4/4.] Petrowskoje-Basumowskoje b. Moskau. Landw. Inst.)
SCHMIDT.

M. Gomberg, *Über Triphenylmethyl (XVI. Mitteilung: Tautomerie in der Triphenylmethanreihe)*. Wie GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3274; C. 1906. II. 1609) nachgewiesen haben, entfernt molekulares Silber aus *p*-halogenierten Triphenylmethylchloriden nicht nur das Carbinolchlor, sondern auch zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 Atom liegende Mengen des Ringhalogens; die Genannten haben hieraus geschlossen, daß die in Rede stehenden Halogenderivate, weiterhin auch das Triphenylmethyl selbst, in irgend einer Weise *chinoid konstituiert* sein müssen; durch die nachstehend beschriebenen Vers. wird diese Folgerung bestätigt u. die Theorie einer chinoiden Struktur der gefärbten Triphenylmethanderivate auch auf die eigentlichen Farbstoffe dieser Reihe ausgedehnt. — I. Tautomerie der Carbinolsulfate. Schüttelt man eine Bzl.-Lsg. des Triphenylmethylchlorids oder eines seiner Analogen mit Silbersulfat, so bedeckt sich letzteres bald mit einer Schicht des in Bzl. und anderen Solvensien meist swl. oder unl., gegen Spuren von Feuchtigkeit dagegen äußerst empfindlichen Carbinolsulfats; die Umsetzung ist meist schon bei Zimmertemperatur, sonst aber bei 50° , eine quantitative. Die halogenierten Triphenylmethylchloride geben hierbei, ebenso wie die Triarylcarbinolchloride selbst, intensive Färbungen. Wenn das Auftreten dieser Färbungen lediglich auf die B. eines „halochromen“ normalen Carbinolsulfats (I.) zurückzuführen war, so dürfte hierbei nur das Carbinolchlor herausgenommen werden; wenn aber die Färbung durch das Entstehen einer *tautomeren chinoiden Verbindung* (II.) bedingt war (KEHRMANN, WENTZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I 44), dann mußte bei den

tri-*p*-halogenierten Derivaten das Halogen in dem chinoid gewordenen Kern labil (BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 569; C. 1905. I. 821) und durch verlängerte Einw. des Ag-Salzes unter B. der Körper III. oder IV. abspaltbar sein. Bei der



Hydrolyse mußte dann jedes dieser Bromprodd. *Di-p-bromphenylchinomethan*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$, liefern. — Beim *p-Monobromtriphenylcarbinolchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$, konnte während der Umsetzung mit Ag_2SO_4 entweder der halogenierte oder einer der beiden halogenfreien Ringe chinoid werden; betraf die Veränderung den ersteren, so mußte 1 Atom Halogen herausgenommen und als Prod. der Hydrolyse das *Diphenylchinomethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$, selbst gewonnen werden. — Die Sulfate aus dem *Tri-p-bromtriphenylcarbinolchlorid* u. der *Mono-p-bromverb.* zeigten etwa die Farbe des HgJ_2 ; das Sulfat aus der *o,p,p-Trichlorverb.* war etwas dunkler rot, dagegen das aus dem *Tri-p-chlorderivat* ziegelrot gefärbt; als die Röhren mit Bsl. + den Ndd. auf etwa 60° erwärmt wurden, gingen einige der amorphen Sulfate in Lsg. u. fielen beim Erkalten in roten, bläulich irisierenden Krystallen wieder aus. — Der *Tri-p-chlortriphenylcarbinoläthyläther*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, blieb beim Behandeln mit Ag_2SO_4 unverändert — ein Beweis, daß die Ag-Verb. Ringhalogen nur dann herauspaltet, wenn gleichzeitig Gelegenheit zur B. eines Carbinolsulfats gegeben ist. Auch aus den *o*- oder *m*-halogenierten Triphenylcarbinolchloriden ließ sich auf diesem Wege, obwohl hier noch intensivere Färbungen auftraten als bei den isomeren *p*-Derivaten, kein Ringhalogen entfernen; vermutlich wird demnach bei diesen Körpern einer der halogenfreien Kerne chinoid. — Da die Quantität des aus den *p*-halogenierten Carbinolchloriden abgespaltenen Ringhalogens nur Bruchteile eines Atoms ausmachte, und dieses Manko auf die Unlöslichkeit des in der ersten Reaktionsphase entstandenen Carbinolsulfats im Bsl. zurückzuführen war, wurden die späteren Verss. unter Zusatz von *Dimethylsulfat* ausgeführt, welches, durch Stehen über frisch ausgeglühtem K_2CO_3 von freier H_2SO_4 befreit, mit den Carbinolen und deren Chloriden farblose Lsgg. gibt, die sich erst beim Erwärmen, sowie nach längerem Stehen infolge Eintritts der Umsetzung:



gelb bis hellrot färbten. Unter diesen Bedingungen entsprach das ausgeschiedene Halogensilber in der Tat der theoretisch zu erwartenden Menge; gleichzeitig ließ sich feststellen, daß die Rk. in den beiden zeitlich zu trennenden Phasen: 1. dem Ersatz des Carbinolchlores durch den SO_2 -Rest und Tautomerisation zur chinoiden Form, 2. der sich viel langsamer vollziehenden Abspaltung des Ringhalogens, bestand. — Die Hydrolyse des aus dem *Mono-p-bromtriphenylcarbinolchlorid* erhaltenen roten Sulfats ergab eine gelbe, krystallinische M., in der wahrscheinlich das schon erwähnte *Diphenylchinomethan* vorliegt. — Das *Tri-p-bromtriphenylmethylsulfat* schied sich aus Bsl. in roten, vermutlich Krystallbenzol enthaltenden Krystallen vom F. 135–136° ab; beim Lösen in Ä. und Schütteln mit W. ging es unter Abgabe von H_2SO_4 in eine rote, amorphe M. über, wohl das *Di-p-bromdiphenylchinomethan*. — Bei der Einw. von H_2SO_4 auf einige Triarylcarbinolchloride unter Zusatz von etwas Chloral, welches das sich im Verlauf der Rk. bildende W. aufnehmen sollte, hat BAEYER „saure Sulfate“ erhalten, denen er die Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Hlg})_2\text{C} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ zuschrieb. Da diese Salze bei der Behandlung mit Ag-Acetat in Eg. + H_2SO_4 kein Halogensilber entstehen ließen, schloß BAEYER, daß sie keine chinoiden Konstitution besitzen, vielmehr ohne Veränderung ihres chemischen Baues die bei ihnen

beobachteten Färbungen annehmen könnten — eine Erscheinung, die er dann unter dem Begriff der „*Halochromie*“ zusammenfaßte. — Vf. ersetzte bei der Darst. der sauren Sulfate das Chloral durch Dimethylsulfat + Bzl., weil es ihm notwendiger erschien, die H_2SO_4 , als die kleine Menge H_2O in Lsg. zu halten. Die von ihm gewonnenen Sulfate enthielten auf 1 Mol. $R_3C \cdot SO_3H$ $1\frac{1}{2}$ —2 Mol. H_2SO_4 , krystallisierten aus Dimethylsulfat in durchsichtig roten, im reflektierten Licht meist stark irisierenden Formen, waren in Bzl. fast unl. und in k. $(CH_3)_2SO_4$ nur wl.; infolge starker Hygroskopisität und dadurch bedingter Verseifung wurden sie schon bei nur wenige Minuten dauerndem Liegen an der Luft farblos. — Auch bei mehrstäufigem Schütteln mit Ag-Sulfat in Bzl. bei 50° gaben diese „sauren Sulfate“ kein Ringhalogen ab; dies ist jedoch, wie den eingangs erwähnten analogen, jedoch nunmehr unter Zusatz wechselnder Mengen H_2SO_4 ausgeführte Verss. mit Mono-*p*- und Tri-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorid erkennen ließen, lediglich darauf zurückzuführen, daß die *Schwefeldäure* hierbei wie ein *negativer Katalysator* wirkte, der übrigens bis zu einem gewissen Grade auch durch *schweflige Säure* ersetzt werden konnte. Durch die Gegenwart dieser SS. wird also der chinoider Charakter der Carbinolsulfate „*maskiert*“ — ein Umstand, der für die weiter unten folgenden theoretischen Entwicklungen des Vfs. von Wichtigkeit ist.

II. Tautomerisation der Carbinolchloride. Reines, farbloses *Triphenylmethylchlorid* oder -*bromid* l. sich in *flüssigem Schwefeldioxyd* mit gelber Farbe; auch bei anderen, an sich ebenfalls farblosen Carbinolchloriden wurden gelbe oder sogar rote Fl. erhalten, die ein *starkes elektrisches Leitvermögen* zeigten, während sie beim Verdampfen die Carbinolchloride wieder in der ursprünglichen, farblosen Form zurücklieferten. Falls nun die im ersten Abschnitt entwickelte Auffassung zutreffend war, daß die Carbinolsulfate nur deshalb immer gefärbt sind, weil sie ausschließlich in der chinoiden Modifikation existieren, so mußten auch die Carbinolchloride in der farblosen Form zwar normal, d. h. benzoid, konstituiert sein: $(C_6H_5X)CR_3 \cdot Hlg.$ in der gefärbten Form aber tautomerisiert, d. h. nunmehr chinoid gebaut sein: $CR_3 : C_6H_5 \begin{smallmatrix} X \\ \diagup \\ Hlg. \end{smallmatrix}$. Falls diese Auffassung zutrif, war demgemäß ein verschiedenes Verhalten des Carbinolchlorids in den farblosen Legg. (Bzl., Ä. etc.) und in der gefärbten Lsg. in fl. SO_2 zu erwarten; dies ist auch der Fall: Fein verteiltes, vollkommen trockenes *Chloräther* wirkt auf die Legg. der *p*-bromierten Triphenylchloromethanderivate in der ersteren Kategorie von Solvensien nicht ein, während es in der Lsg. im fl. SO_2 alle Bromatome sukzessive, und zwar relativ schnell u. vollständig, durch Chlor verdrängt. Bei der Verdünnung mit Dimethylsulfat tritt der gleiche Ersatz etwas, bei der Verd. mit Toluol sehr erheblich langsamer ein; die schon erwähnte Umsetzung zwischen den Carbinolchloriden und Dimethylsulfat hatte unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen keinen störenden Einfluß auf das quantitative Ergebnis. — Das *Monobrom-*p*-triphenylmethylchlorid* setzte sich mit AgCl in Toluol überhaupt nicht um, und auch in reinem $(CH_3)_2SO_4$ war die Menge des abgespaltenen Broms nur klein, während in absol. SO_2 fast genau 1 Mol. Cl durch Br verdrängt wurde, wonach die Fl. fast ebenso intensiv gefärbt erschien wie ursprünglich, als in ihr noch das tribromierte Chlorid vorhanden war. Nach dem Verdunsten des SO_2 hinterblieb eine farblose, kristallinische M., die nach dem Umlösen aus PAe. bei 90° schmolz und *p*-*Chlortriphenylmethylchlorid*, $(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C \cdot Cl$, darstellte, obwohl der F. eines nach GRIGNARD dargestellten Präparates nicht höher als auf $88,5^\circ$ hinaufzutreiben war.

Als *Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid* in SO_2 mit AgCl 5 Tage bei 50° geschüttelt worden war, hatte sich, wie auch die Synthese aus *p*-Brombenzoesäureester und *p*-Chlorjodbenzol nach GRIGNARD erkennen ließ, *p,p'*-*Dichlor-p'-bromtriphenylmethylchlorid*, $(C_6H_4Cl)_2(C_6H_4Br)C \cdot Cl$, gebildet; Nadeln aus PAe.; F. 122° .

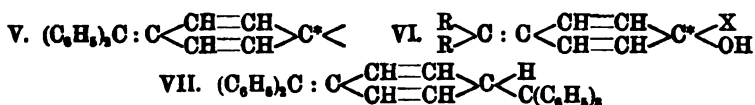
Wurde die Menge des AgCl noch weiter erhöht und 10 Tage geschüttelt, so ließ sich auch das dritte Bromatom durch Chlor verdrängen, u. es entstand *Tri-p-chlor-triphenylmethylchlorid*, $(C_6H_4Cl)_3C \cdot Cl$. — Das *p-Chlor-p',p''-dibromtriphenylmethylchlorid* (F. 133°) aus *p,p'*-Dibrombenzophenon und *p*-Chlorjodbenzol u. das *p-Brom-p',p''-dichlortriphenylmethylchlorid* lieferten mit AgCl in SO_2 , ebenfalls *Tri-p-chlor-triphenylmethylchlorid*. — Diese Verss. beweisen, daß die sonst so schwer ersetzbaren Bromatome des *Tri-p-bromtriphenylmethylchlorids* unter dem Einfluß des tautomerisierend wirkenden SO_2 sehr leicht austauschbar werden, was sich nur durch aufeinanderfolgendes Chinoidwerden der betreffenden Benzolkkerne erklärt. Die Umwandlung der *Tri-p-bromverb.* in das zugehörige *Trichlortriphenylmethylchlorid* durchläuft hierbei 8 Zwischenphasen, von welchen die 4. und 7. durch die auch als solche mit AgCl analog reagierenden, noch 2, bzw. 1 Bromatom enthaltenden, oben erwähnten *Triphenylmethylchloride* repräsentiert werden. — Bei der Einw. von AgCl auf das *Di-p-bromtriphenylmethylchlorid*, $(C_6H_4)_2(C_6H_4Br)_2C \cdot Cl$, in fl. SO_2 , entstand das nicht krystallisierende *Di-p-chlortriphenylmethylchlorid*. — Von anderen Ag-Verbb. als das Chlorid gaben das *Nitrat* und *Acetat* mit den in Bzl. gel. halogenierten Carbinolchloriden dunkelrote, jedoch rasch wieder verschwindende Färbungen, ohne daß selbst bei längerem Schütteln Ringhalogen herausgespalten wurde. Mit *Silberoxyd* traten gelbe bis rote, allerdings nur schwache Färbungen auf. Die beim Verdampfen des Bzl. hinterbleibenden Prodd. waren meist amorph oder glasartig, enthielten aber noch alles Ringhalogen, während — ebenso wie bei Anwendung des Acetats oder Nitrats — alles Carbinolchlor quantitativ entfernt war. — Auch mit dem *Silberperchlorat*, das wegen seiner Löslichkeit in organischen Solvensien vor den anderen Silberverb. gewisse Vorteile zu besitzen schien, aber leider sehr hygroskopisch ist, wurden lediglich amorphe, swl. Stoffe von gelber bis roter Farbe erhalten. — Im Anschluß hieran hat Vf. geprüft, ob auch die *Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethanreihe* ebenfalls in tautomeren (chinoiden) Formen auftreten oder doch wenigstens reagieren können. Der aus dem *Triphenylchlormethan* durch Umlagerung hervorgehende Chlorkörper mußte identisch sein mit dem bei der Tautomerisation des *Mono-p-chlortriphenylmethans* entstehenden:



und bei der Hydrolyse Triphenylcarbinol ergeben. Verss. in dieser Richtung, die sich besonders auch auf die Darst. von Doppelsalzen mit Metallchloriden erstreckten, gaben jedoch keine sicheren Resultate. Andererseits deutet die Beobachtung BAEYERS, daß *Trianisylmethan* mit H_2SO_4 eine rote Lsg. liefert, auf die Möglichkeit hin, daß hierbei ein chinoides Derivat gebildet wird.

III. Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Fähigkeit des Triphenylmethylchlorids, mit konz. H_2SO_4 gefärbte Lsgg. zu bilden und sich mit $SuCl_2$ etc. zu Doppelsalzen zu vereinigen, haben KEHRMANN und WENTZEL durch die Annahme zu deuten versucht, daß hierbei durch Abspaltung von HCl zunächst der chinoiden Komplex V. entsteht, dessen p-ständiges, 2wertiges Kohlenstoffatom C* basische Eigenschaften besitzt. Diese Auffassung kann jedoch aus dem Grunde (vgl. BAEYER) nicht völlig zutreffend sein, weil dann bei den tri-p-substituierten Triarylmethylchloriden die Herst. des 2wertigen C-Atoms mit der Abspaltung eines der p-ständigen Substituenten verbunden sein und demgemäß eine rückläufige Isomerisation zu der ursprünglichen trisubstituierten Substanz unmöglich sein würde. — Später suchten dann BAEYER wie auch der Vf. die Ursache für den basischen Charakter der in Rede stehenden Verb. in dem zentralen C-Atom des Triphenylmethylrad-

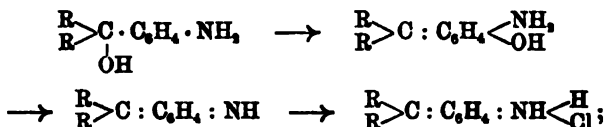
kals, während nach dem Bekanntwerden der elektrischen Leitfähigkeit des Chlorids



in fl. SO_2 von WALDEN und dem Vf. eine Spaltbarkeit der Chloride in die Ionen Cl und R_3C^+ angenommen wurde. Diese Theorie hat BAEYER dann durch die Hilfhypothese erweitert, daß Triphenylmethylchlorid in 2 verschiedenen Zuständen existiere, und zwar einerseits in salzartiger, ionisierbarer Form und andererseits in esterartiger, nicht ionisierbarer Form. In der ionisierbaren Modifikation soll das Chlor an das zentrale C-Atom durch eine besondere Art von Valenz, die *Carbo-niumvalenz*, gebunden sein. Vf. erklärt, daß es ihm unmöglich sei, einzusehen, wie 2 in ihrer Zus. und Konstitution, strukturell und räumlich, identische Substanzen sich in irgend einem Merkmal, z. B. der Farbe, unterscheiden könnten, und daß, selbst wenn man diese Möglichkeit zugeben wollte, noch immer der Mangel einer logischen Erklärung dafür bliebe, wie die zutage tretenden Unterschiede auf Ionisierbarkeit, besw. Nichtionisierbarkeit zurückzuführen seien, zumal die gleiche Verb. doch, je nach der Art des Lösungsmittels und selbst der Konzentration derselben Lag., als ionisierbar oder als nicht ionisierbar gelten könne. Aus den angedeuteten Gründen führt er den Begriff der *Chinocarboniumsalze* ein: Er nimmt an, daß das Auftreten der Färbung Hand in Hand geht mit einer Tautomerisation des ungefärbten Stoffes zu einer gefärbten chinoiden Modifikation. Die gefärbten Chloride, Sulfate etc. sind Salze der zur Ionenbildung befähigten *Chinocarboniumbase* VI, in welcher ebenfalls das p-ständige C^* -Atom Träger von basischen Eigenschaften ist. Die Unbeständigkeit der eigentlichen chinoiden Basen erklärt sich dann daraus, daß, falls X ein H-Atom ist, *sekundäre Chinole* vorliegen, deren Widerstandsfähigkeit, den Beobachtungen von ZINCKE, AUWERS und BAMBERGER entsprechend, allerdings beim Ersatz von OH durch Säurereste, also bei der Salzbildung, erheblich gesteigert wird. Ist X ein Substituent, wie z. B. OCH_3 , in den Tri-p-anisyl-carbinolsalzen von BAEYER, so ist noch eine weitere Zunahme in der Beständigkeit der betreffenden Chinocarboniumsalze zu erwarten. Das basische C-Atom in diesen Salzen nimmt dann die gleiche Stellung ein, wie der 4wertige Sauerstoff in den Oxoniumbasen vom Pyrontypus. — Bezüglich der intensiv gefärbten *Doppelsalze*, die alle *Carbinolchloride mit Metallhalogeniden* liefern, schließt sich Vf. der Auffassung von KEHRMANN und HANTZSCH an, daß diese Körper Vereinigungsprodd. mit den zuvor durch Tautomerisation entstandenen chinoiden Formen der betreffenden Carbinolchloride sind. — Die gleichen Anschauungen lassen sich dann auch auf die *Diphenylmethanderivate*, von welchen besonders das *Benzophenondichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$, manche Ähnlichkeit mit dem Triphenylmethylchlorid aufweist, und weiterhin auch auf das von STRAUS und ECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2977; C. 1906. II. 1427) eingehend untersuchte *Dicinnamenglydichlormethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}_2$, das sich dem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$ noch enger anschließt, übertragen; sie sind aber auch ganz allgemein auf die *Bensolderivate* als solche anwendbar, von welchen, wie bekannt, viele Hunderte in ihren Lagg. mit H_2SO_4 oder in ihren Verb. mit Metallhalogeniden intensiv gefärbt erscheinen. — Auch die Beobachtungen SCHMIDLINS, daß die *Magnesiumverb. des Triphenylmethylchlorids* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 628. 4183; C. 1906. I. 1022; 1907. I. 255) in 2 verschieden reagierenden Modifikationen auftritt, wird am einfachsten durch die Annahme gedeutet, daß es sich hier um tautomere, d. h. benzoide u. ebinoide, Formen handle; auf die n. benzoide Modifikation dürfte in diesem Falle schon der Ä. in gleicher Weise tautomerisierend wirken, wie das SO_2 auf die Carbinolchloride und alle

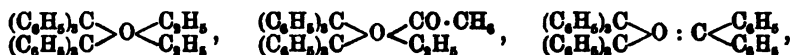
Lösungsmittel auf die Carbinolsulfate. — Ferner kann man die intensiv rote Färbung des *Triphenylmethankaliums* und die Eigenschaft des letzteren, mit Benzoylchlorid 2 isomere KW-stoffe zu liefern, am einfachsten auf den Eintritt einer Tautomerisation: $(C_6H_5)_3C \cdot K \rightarrow (C_6H_5)_3C : C_6H_5 < \overset{H}{K}$ zurückführen.

Bei der *Entstehung eines gefärbten Körpers aus einer ungefärbten Substanz* können allgemein die folgenden drei Faktoren mitwirken: 1. die Tautomerisation zu einer chinoiden Form, 2. das Annehmen von basischem oder salzartigem Charakter und 3. die Ionisation eines sich hierbei bildenden Elektrolyten. Von diesen drei Faktoren ist nach der Ansicht des Vfs. nur der erst erwähnte von bestimmendem Einfluß, während die beiden anderen lediglich zufälliger Natur sind. Hierbei ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß z. B. beim Triphenylmethylechlorid, in dessen SO_2 -Lsg. alle genannten Einflüsse sich geltend machen, zuerst Dissoziation unter B. des farblosen Kations $(C_6H_5)_3C^+$ und dann erst Tautomerisation zu dem farbigen Kation eintritt. In solchen Fällen wäre demnach auch eine *Ionoisomerie* oder *Ionotautomerie* möglich. Die oben mitgeteilten Vers. über die Carbinolsulfate lassen jedoch erkennen, daß wenigstens in diesem Falle die Tautomerisation der Ionisation zeitlich vorangeht. — Da die Chinocarboniumsulfate nicht nur in SO_2 , sondern auch in nicht dissoziierenden Solvenzien und selbst im festen Zustande gefärbt sind, ist zu schließen, daß die bei der Dissoziation entstehenden Kationen nur dann gefärbt sind, wenn dies auch bei dem nicht dissoziierten Salz der Fall ist. Ganz ähnliche Anschauungen über den *Zusammenhang zwischen Farbe und Ionisation* hat bekanntlich auch HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1090; C. 1906. I. 1546) geäußert. — Als typisches Beispiel dafür, daß Salzbildung und Färbung zwar häufig gleichzeitig auftreten, aber zueinander nicht im Verhältnis von Ursache und Wrkg. stehen, kann das *Triphenylmethyl* selbst gelten. Dieser KW-stoff hat in seinen intensiv gefärbten Lsgg. die von JACOBSON vorgeschlagene Formel VII; er ist also chinoid konstituiert, aber kein Salz. Daß der chinoiden Bau für das Zustandekommen von Färbungen sogar der einzig wesentliche Faktor ist, zeigen die *Fulvene* (VIII), bei welchen infolge Fehlens des p-ständigen C-Atoms überhaupt keine Tautomerisation zu einer benzoiden Modifikation möglich ist. — Die *Entstehung des Parafuchseins aus dem Pararosanilin* unter dem Einfluß von SS. erläutert Vf. durch folgende Formelreihe:



das in erster Phase sich bildende Chinol wäre hier ein tertiärer α -Aminoalkohol, der wie in allen ähnlichen Fällen unbeständig sein u. deshalb durch Wasserabspaltung rasch in das Chinonimid übergehen wird, welches sich alsbald mit der im Überschuß vorhandenen S. zu einem Imoniumsals verbinden muß. Letzteres wird bei der Ionisation in der wss. Lsg. ein Kation $R_2C : C_6H_5 : NH < \overset{H}{Cl}$ entstehen lassen, das ein H-Atom mehr als das Chinonimid enthält, und aus diesem Grunde eine andere Färbung aufweist. — Unter der Einw. von Alkalien vollziehen sich die gleichen Umwandlungen in umgekehrter Reihenfolge: da aber das Chinonimid wenig stabil ist und Neigung zur Addition von H_2O hat, so wird es rasch in ein Chinol übergehen, welches sich dann seinerseits zu dem weit beständigeren Carbinol umlagern wird. Da nun dieses Carbinol jedoch in W. unl. ist und sich ausscheidet, so wird das anfangs vorhandene Gleichgewicht zwischen den 4 Verbb.:

durch diese Vereinigung das betreffende Ion aus dem Gemisch ausscheidet, das andere Ion Tautomerisation durch Übergang von der chinoiden in die benzoide Konstitution erleidet. — Die bekannte Erscheinung, daß sich *Triphenylmethyl in Äthern, Estern und Ketonen* mit gelber Farbe löst, während die sich ebenfalls quantitativ ausscheidenden additionellen Verbb.:



farblos sind, ist ganz analog durch die Anlagerung der genannten Stoffe an das benzoide Kation und darauffolgende Tautomerisation der chinoiden Reste zu verstehen. — Diese Darlegungen leiden jedoch an dem Übelstand, daß man gezwungen ist, auch in Solvensien, wie PAc., in welchen sich die erwähnten Bkk. ebenfalls beobachten lassen, eine durch das Experiment nicht nachweisbare Dissoziation voraussetzen; Vf. diskutiert deshalb des weiteren die Annahme, daß Triphenylmethyl das dieser Bezeichnung entsprechende freie Radikal ist, dem man dann allerdings ebenfalls die Fähigkeit zur Tautomerisation zusprechen müßte. Es wäre sehr gut denkbar, daß zwei solche Radikale (vielleicht aus sterischen Gründen) sich nicht zum Hexaphenyläthan zusammenschließen könnten, daß der Rest $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$ aber, sobald man ihn in Lsg. bringt, sich zur chinoiden Form tautomerisiert, die sich dann — da eine sterische Hinderung jetzt nicht mehr vorhanden ist — mit einem benzoid gebliebenen Triphenylmethylrest zu dem JACOBSONSchen Chinol vereinigen müßte:

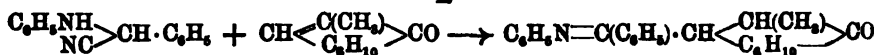


Die Hypothese, daß ein Radikal $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$ in freiem Zustande existieren kann, erscheint dem Vf. nicht gewagter als die Annahme, daß Hexaphenyläthan ein so unbeständiger KW-stoff sein soll, wie dies die ungemein große Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls zur Voraussetzung haben müßte; zweifellos ist jedoch auf jeden Fall, daß Triphenylmethyl in Lösung nicht Hexaphenyläthan ist. — Zum Schluß überträgt Vf. dann die gesammelten Erfahrungen auf die Diskussion des eingangs geschilderten Verhaltens der halogenierten Triarylcannabinolchloride gegen Silber und zeigt, daß die bei diesen Umsetzungen entstehenden Mengen Halogensilber genau mit den theoretisch zu erwartenden Quantitäten im Einklang stehen; gleichzeitig stellt er für die bei den betreffenden Umsetzungen sich bildenden Prodd. Formeln auf, die zum Teil sehr kompliziert sind u. sich der Wiedergabe u. Erläuterung durch das Referat entziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1847–88. 11/5. [Februar.] Ann. Arbor. Mich.)

STELZNER.

Reginald W. L. Clarke u. Arthur Lapworth, *Eine Ausdehnung der Benzoin-synthese*. Wenn bei der Erklärung der Benzoinsynthese die Ansicht richtig ist, daß zunächst gebildetes *Mandelsäurenitril* mit Benzaldehyd ein aldolartiges Prod., nämlich Benzoincyanhydrin bildet, so muß man annehmen, daß das Nitril auch zu anderen Kondensationen befähigt ist, bei denen aldolbildende Substanzen eine Rolle spielen. Eine derartige Rk. ist die Anlagerung an α, β -ungesättigte Ketone. Mandelsäurenitril oder sein Benzoylderivat erwiesen sich nun als zu unbeständig für diese Rk., wohl aber gelang dieselbe mit dem Anilinderivat *Benzylidenanilinhydrocyanid*. Mit Carvon bildet dasselbe *Phenylimino- β -benzoyldihydrocarvon*. Letzteres liefert

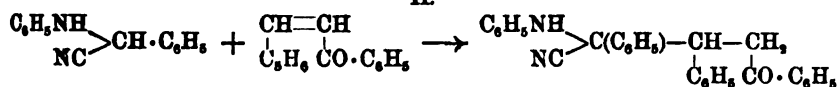
L



bei der Hydrolyse zwei stereoisomere β -Benzoyldihydrocarvone. Mit Benzyliden-

acetophenon entsteht γ -Cyan- α -benzoyl- γ -anilino- β , γ -diphenylpropan, dessen Konsti-

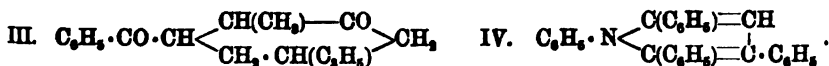
II.



tution dadurch bewiesen werden konnte, daß es beim Erhitzen H_2O , HCN u. *Tetraphenylpyrrol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH} \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ liefert. In diesen beiden Fällen lieferte

Benzylidenanilin allein keine analogen Produkte.

β -Phenyliminobenzoyldihydrocarvon, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ON}$ (I.). Aus 22 g Benzylidenanilinhydrocyanid und 15 g Carvon in A. beim Erwärmen u. Zusatz von 12 ccm 50%ig. Kalilauge. Hellgelbe Rhomben aus A. oder CS_2 . F. 98,5–100°; wl. in PAe., ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf. $[\alpha]_D^{17} = -369,0^\circ$ (0,2500 g in 25 ccm absol. A.) Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert ein Cyanhydrin, aber kein wohldefiniertes Semicarbason oder Phenylhydrason. Mit Hydroxylamin entsteht unter Abspaltung von Anilin das Oxim des entsprechenden Diketons. — *Cyanhydrin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ON}, \text{HCN}$. Die Phenyliminoverb. wird in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge KCN u. dann tropfenweise mit Eg. versetzt. Farblose Nadeln mit Krystallchloroform aus Chlf.; swl. in A., Ä. und CS_2 , swl. in PAe. Hydrolysiert man die Phenyliminoverb. mit verd. Salzsäure, so erhält man β -Benzoyldihydrocarvon, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (III). Unregelmäßige Platten aus A., F. 117–118°, ll. in den meisten Lösungs-



mitteln $[\alpha]_D^{18} = -50,7^\circ$ (0,2500 in 25,1 ccm absol. A.) Bei Ggw. von etwas Natriumäthylat fällt der Wert auf $-40,2^\circ$ durch Übergang in ein Stereoisomeres. Ein stereoisomeres β -Benzoyldihydrocarvon, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$, erhält man in geringer Menge aus der Mutterlauge der gewöhnlichen Form. Prismatische Nadeln aus A., F. 84–86°. Das gewöhnliche Diketon liefert folgende Derivate: *Cyanhydrin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2, \text{HCN}$. Platten aus Bzl. + PAe., ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer PAe. Sintert bei 115°, F. 117–118°. — *Semicarbason*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Krystalle aus Aceton, wl. in den meisten Lösungsmitteln. F. 89° unter Abgabe von Aceton. F. der acetonfreien Substanz 170–173°. — *Dioxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}(\text{NOH})_2$. Durch Erhitzen der Phenyliminoverb. mit einer alkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 138–139°. — Bei der anfangs beschriebenen Darst. des β -Phenyliminobenzoyldihydrocarvons entsteht als wl. Nebenprod. eine Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3$, Nadeln aus Bzl., F. 210–211°, wl. in A. und Chlf. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH 1 Mol. KCN und 2 Mol. Benzylidenanilin.

γ -Cyan- α -benzoyl- γ -anilino- β , γ -diphenylpropan, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ (II.). Aus äquimolekularen Mengen Benzylidenacetophenon und Benzylidenanilinhydrocyanid in h. A. bei Zusatz von einigen Tropfen 50%ig. Kalilauge bei 35°. Nadeln aus A., F. 200° unter Zers., swl. in A., swl. in Bzl., Chlf. u. PAe. Liefert beim Erhitzen bis zum F. *Tetraphenylpyrrol*, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$ (IV.). Krystalle aus Eg., F. 197°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 90. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 694–705. April. New-Cross. GOLDSMITHS College. Chem. Department.)

POSNER.

James Colquhoun Irvine und Agnes Marion Moodie, *Die Reduktionsprodukte des o- und p-Dimethoxybenzoin*. *o*-Dimethoxybenzoin wurde mit Natriumamalgam in das entsprechende Hydrobenzoin übergeführt und dies mit Jodwasserstoff weiter reduziert in der Hoffnung, zu einem Dihydrophenanthren zu gelangen. Die

Reduktion war jedoch erfolglos, und es wurde versucht, BAEYERs Reduktionsmethode (Dest. mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom) anzuwenden. Wider Erwarten entstand hierbei *p*-Dimethyltolan. Es zeigte sich, daß diese abnorme Rk. stattfindet durch intermediäre B. von *o*-Dimethoxydiphenyläthlen und dem entsprechenden Äthanderivat. Da dies Resultat zeigt, daß die BAEYERsche Reduktionsmethode zu irrthümlichen Schlußfolgerungen bei der Ableitung der Konstitution aromatischer Alkyloxyverbh. führen kann, untersuchen die Vff. die genannte Rk. bei Derivaten des Anisols genauer. Sie zeigen, daß sowohl *Anisoin*, wie sein Methyläther bei der Dest. mit Zinkstaub im CO_2 -Strom in Desoxyanisoin verwandelt wird, und daß die Reduktion nur im Wasserstoffstrom vollständig ist. Der schließlich erhaltene KW-stoff ist *Stilben*.

o-Dimethoxyhydrobenzoin, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$, entsteht aus *o*-Dimethoxybenzoin in feuchtem Ä. mit überschüssigem Natriumamalgam. Prismen aus A., F. 153–154°. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Diacetylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Kleine Prismen aus A. + PAe., F. 171–172°. Mit Phenylcarbamid liefert das Hydrobenzoin ein *Diphenylurethan*, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2$. Prismen, F. 186–187°. Bei der Reduktion des Hydrobenzoins durch Dest. mit Zinkstaub im CO_2 -Strom entsteht *o*-Dimethoxystilben, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Öl vom Kp_{10} , 195–197°, das bei weiterer Dest. über Zinkstaub *o*-Dimethoxydibenzyl, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$, liefert. Prismen aus A., F. 83–84°. Beide Körper geben durch Dest. mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom *p*-Dimethyltolan. Blau fluorescierende Nadeln aus A., F. 136–137°. Bei der Oxydation durch Kochen mit alkal. KMnO_4 -Lsg. liefert Dimethoxyhydrobenzoin *Dimethoxybenzyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Farblose Prismen, F. 127°.

Reduziert man *Anisoin* nach der BAEYERschen Methode in einem CO_2 -Strom, so entsteht *Desoxyanisoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Blättchen aus A., F. 108–109°. *Oxim*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 120–121°. Daneben entsteht bei der genannten Reduktion etwas *p*-Dimethoxystilben, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. F. 205–207°. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre werden beide entstehenden Verbh. weiter reduziert zu *Stilben*.

Anisoinmethyläther, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$, wurde mit Hilfe von Silberoxyd dargestellt. Hellgelbe Prismen aus COCl_2 , F. 52–53°; sl. in Ä., Aceton und Bzl. Eine kalt gesättigte Lsg. in A. scheidet bei 60° ein Öl ab, das sich bei höherer Temperatur wieder löst. *Hydroanisoinmonomethyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Durch Reduktion von Anisoinmethyläther mit Natriumamalgam. Prismen aus A., F. 98–99°. Liefert bei der Reduktion nach der BAEYERschen Methode *p*-Dimethoxystilben. *Hydroanisoin* entsteht am besten aus Anisoin in Ä. mit Natriumamalgam. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in CO_2 , *p*-Dimethoxystilben, in Wasserstoff *Stilben*. *Desoxyanisoin* entsteht am bequemsten durch Dest. eines Gemisches von Zinkstaub und Anisoin im CO_2 -Strom. *Anisyl* entsteht durch zweistündiges Kochen von Anisoin mit einer alkal. Lsg. der berechneten Menge KMnO_4 . Hellgelbe Nadeln, F. 133°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 62. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 536–44. April. St. Andrews Univ. St. Salvator u. St. Leonard College. Chem. Research-Lab.) POSNER.

Annie Homer, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin*. Bildung von β,β -Dinaphthyl, Tetranaphthyl und Tetramethylethyren. β,β -Dinaphthyl, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$, wurde nach der Angabe von FRIEDEL und CRAFTS dargestellt. Außer dieser Verb. wurden hierbei drei neue Verbh. isoliert, nämlich eine ölige Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, wahrscheinlich Tetramethylnaphthalin, ein harziger KW-stoff $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$, der Tetramethylethyren genannt wird, und ein gelbroter, fester Körper, Tetranaphthyl, $\text{C}_{40}\text{H}_{30}$. Tetramethylethyren ist tiefrot, seine Lsgg. fluorescieren stark und zeigen im blauen und violetten Teil des Spektrums zwei Absorptionstreifen. (Proceedings

Chem. Soc. 23. 88. 28/3. Ausführliches Referat nach Journ. Chem. Soc. London später.) POSNER.

B. Arthur Daly, *Der Mechanismus der Oxydation von Naphthalin. I. Die Oxydation von Naphthalin zu Phthalonsäure durch alkalische Permanganatlösung.* Um zu entscheiden, ob u. welche Zwischenprodukte bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalonsäure (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 369) auftreten, mißt Vf. die Geschwindigkeit der Oxydation von Naphthalin einerseits u. die der Oxydation einiger anderer Substanzen, die ihrer Konstitution nach bei dieser Rk. sich bilden könnten, andererseits. Sind diese Substanzen wirklich, wie vermutet, Zwischenprodukte bei der Oxydation des Naphthalins, so muß ihre Oxydation unter gleichen Bedingungen viel rascher verlaufen, als die des Naphthalins selbst.

Vorversuche zeigen, daß die Permanganatlsg. umso rascher oxydierend wirkt, je alkalischer sie ist. Daher wird bei allen Vers. ein sehr großer Überschuß von Natriumbicarbonatlsg. zugesetzt. Die Geschwindigkeit der Oxydation von Naphthalin wird gemessen, indem 5 g $C_{10}H_8$, 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ und 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $NaHCO_3$ bei 40° geschüttelt werden, u. nach bestimmter Zeit die Rk. durch Verdünnen mit Eiswasser zum Stillstand gebracht wird. Die restliche Menge $KMnO_4$ wird in der alkal. Lsg. durch Zusatz von KJ u. Titration des ausgeschiedenen J, die Phthalonsäure in einem anderen Teil der Lsg. durch Oxydation zu Phthalsäure in saurer Lsg. u. Titration des unverbrauchten $KMnO_4$ bestimmt. Die Geschwindigkeit bleibt während der ganzen Rk. konstant. Analog so werden die Geschwindigkeiten der Oxydation von Homophthalsäure, von o-Carbomandelsäure, o-Carbobensoylsäure, β -Naphthochinon, α -Naphthochinon gemessen.

Die Vers. zeigen, daß Homophthalsäure und o-Carbomandelsäure viel langsamer oxydiert werden als Naphthalin und daher unmöglich Zwischenprodukte der Oxydation des Naphthalins sein können. β -Naphthochinon scheint, nach dem Verhältnis von gebildeter Phthalonsäure und verbrauchter $KMnO_4$ -Menge zu schließen, nicht Phthalonsäure als Hauptprodukt der Oxydation zu geben. Dagegen werden o-Carbobensoylsäure u. α -Naphthochinon durch die alkal. $KMnO_4$ -Lsg. so rasch oxydiert, daß sie wohl Zwischenprodukte bei der Oxydation des Naphthalins sein können. (Journ. of Physical Chem. 11. 93—106. Febr. 1907. [Dez. 1906.] Toronto. University.) BRILL.

Maitland C. Boswell, *Der Mechanismus der Oxydation von Naphthalin II. Der Verlauf der Oxydation von β -Naphthochinon zu Phthalsäure.* Es soll entschieden werden, ob die Oxydation von β -Naphthochinon mittels Chromsäure zu Phthalsäure über Carboxylphenylglyoxylameisensäure (Aufspaltung des Rings zwischen den beiden CO-Gruppen; Schema I.) oder über o-Carboxylphenylglycinsäure, Homophthalsäure u. o-Carboxymandelsäure (Aufspaltung des Rings zwischen der CO- und der CH-Gruppe; Schema II.) vor sich geht. Zur Entscheidung werden analog wie in DALYs Arbeit (cf. vorstehendes Ref.) die Oxydationsgeschwindigkeiten der vermuteten Zwischenprodukte mit der Oxydationsgeschwindigkeit von α -Naphthochinon selbst verglichen.

Auf die Prüfung des Schemas I. muß Vf. verzichten, da es ihm nicht gelingt, die Carboxylphenylglyoxylameisensäure darzustellen. Dagegen stellt sich Verlauf II. als unmöglich heraus, da die Oxydationsgeschwindigkeiten der betreffenden als Zwischenprodukte vermuteten SS. viel größer sind, als die von α -Naphthochinon.

Daß die Oxydation aber jedenfalls über Phthalonsäure vor sich geht, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Oxydationsgeschwindigkeit von Phthalonsäure nur gering ist; in der Tat gelingt es dem Vf. nach seiner Methode (Journ. Americ

Chem. Soc. 29. 230; C. 1907. I. 1154), Phthalonsäure in den Oxydationsprodukten von β -Naphthochinon nachzuweisen.

Anhangsweise wird schließlich noch über ähnliche Verss. mit α -Naphthochinon berichtet, wonach weder *Phthalylsäure*, noch *o*-Carboxylisimideure als Zwischenprodd. bei der Oxydation von α -Naphthochinon betrachtet werden können. Ein Vers., in analoger Weise den Verlauf der Oxydation von Naphthalin durch HNO_3 zu bestimmen, mißlingt, da bei dieser Oxydation entgegen den Angaben BEILSTEIN (LIEBIGS Ann. 202. 215) nur sehr wenig *Phthalssäure*, aber viele hier störende Nitrokörper entstehen. (Journ. of Physical Chem. 11. 119—31. Febr. 1907. (Dec. 1906.) Toronto. University.)

BRILL.

Ernest Francis Joseph Atkinson, Harry Ingham u. Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen*. III. Teil. *Die Bildung von 1,3-Naphthylendiamin und seinen Derivaten aus o-Tolunitril*. In der vorhergehenden Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 728) ist gezeigt worden, daß Benzolderivate mit einer gesättigten Seitenkette von drei Kohlenstoffatomen, welche in α -Stellung durch die Nitrilgruppe und in β -Stellung durch die Iminogruppe substituiert ist, bei der Behandlung mit k., konz. H_2SO_4 in Derivate des 1,3-Naphthylendiamins übergehen. Die Vff. haben diese Rk. jetzt auf solche Benzolderivate angewendet, welche eine in α -Stellung durch eine Nitrilgruppe, in β -Stellung durch eine Iminogruppe substituierte Seitenkette von zwei Kohlenstoffatomen u. außerdem im Ring in *o*-Stellung zu dieser Seitenkette eine Methylgruppe enthalten. So wird β -Imino- α -cyan- β -*o*-tolylpropionsäureäthylester (I.) quantitativ in 1,3-Naphthylendiamin-2-carbonsäureäthylester (II.) und β -Imino- α -cyan- α -phenyl- β -*o*-



tolyläthan (III.) in 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin (IV.) übergeführt. Es wird gezeigt, daß bei den Ringschließungen dieser wie der vorhergehenden Arbeit zunächst



ein Additionsprod. durch die Einw. der konz. Schwefelsäure auf die Nitrilgruppe entsteht.

Löst man 11,5 g Natrium in 140 g absol. A., mischt mit 57 g Cyanessigsäure-äthylester und dann mit 59 g *o*-Tolunitril und erhitzt nach Lag. der Na-Verb. 24 Stdn. im Rohr auf 120° , so entsteht β -Imino- α -cyan- β -*o*-tolylpropionsäureäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). Farblose Prismen aus A. F. 135° ; II. in h. A. und Bal. Liefert bei der Verseifung *o*-Toluylsäure u. Malonsäure. Besser wird dieser Ester auf folgendem Wege dargestellt. 60 g Cyanessigester werden in die Na-Verb. übergeführt (11,5 g Na in 140 g absol. A.) u. diese nach dem Auswaschen mit Ä. mit 77 g *o*-Toluylchlorid in Ä. umgesetzt. Der entstehende Cyan-*o*-toluyl-ester, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (Platten aus verd. A., F. 37° , Kp., $180-181^\circ$), wird in 10 Tln. trocknen, geschmolzenen Ammoniumacetats gelöst und im Rohr 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Setzt man 10 g β -Imino- α -cyan- β -*o*-tolylpropionsäureester unter Eiskühlung

zu 30 g konz. H_2SO_4 und gießt noch 10 Minuten auf Eis, so erhält man *1,3-Naphthylendiamin-2-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.). Goldgelbe Platten aus A. F. 108°.

11,5 g Na in 140 g A. werden mit 59 g Benzylcyanid und 60 g o-Tolunitril auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht β -Imino- α -cyan- β -phenyl- β -o-tolyläthan, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (III.). Dickes Öl. Kp_{760} 275°. Zerfällt bei der Verseifung mit Alkali in o-Tolylsäure und Phenyllessigsäure. Löst man diese Verb. in eisgekühlter, konz. H_2SO_4 , so entsteht *1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (IV.). Platten aus Methylalkohol. F. 116°. — Aus 11,5 g Na in 140 g A., 57 g Cyanessigester und 52 g Benzonitril entsteht analog β -Imino- α -cyan- β -phenylpropionsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Platten aus A. F. 125°. Liefert bei alkal. Verseifung Benzoesäure u. Malonsäure. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 bleibt er zunächst unverändert, geht aber bei mehrtägigem Stehen in *Benzoylacetamid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, über. Platten aus W. F. 114–115°. Kondensiert man in analoger Weise 58 g Benzylcyanid und 52 g Benzonitril mit 11,5 g Na in 140 g A., so entsteht *6-Amino-2,4,6-triphenylpyrimidin* neben β -Imino- α -cyan- α,β -diphenyläthan. Ersteres, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{NH}_2$,

von nebenstehender Formel, bildet weiße Nadeln aus A. vom F. 177°, letzteres, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2$, farblose Platten aus A. vom F. 146°. Daneben entsteht auch noch α -Cyanoessigbenzoin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Löst man β -Imino- α -cyan- α,β -diphenyläthan in konz. H_2SO_4 , so entsteht *Benzoylphenylacetamid*, $\text{C}_9\text{H}_8\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CONH}_2$. Nadeln aus A. F. 178°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 76. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 578–93. April. Manchester. Univ.) POSNER.

Robert J. Caldwell und Stephen Lewis Courtauld, *Die Hydrolyse des Amygdalins durch Säuren*. Die Vff. haben die Einw. von SS. auf *Amygdalin* im Vergleich zu der Wrkg. von Enzymen systematisch untersucht. Die Resultate zeigen, daß, obgleich *Amygdalin* von SS. schließlich in HCN, Benzaldehyd und 2 Mol. Glucose gespalten wird, die Abspaltung der Glucose in 2 Stufen verläuft. Die Hydrolyse des „Biose“-anteils im Molekül verläuft nur etwa $\frac{1}{2}$, so weit, wie die Hydrolyse von Maltose unter den gleichen Bedingungen. Hydrolysiert man *Amygdalin* mit Hilfe einer n. Lag. von HCl bei 60° vorsichtig (72 Stunden), so erhält man dasselbe *Mandelnitrilglucosid*, das nach E. FISCHER mit Hefeextrakt aus *Amygdalin* entsteht. (Proceedings Chem. Soc. 23. 71. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 666–71. April. London. Central Techn. College. Chem. Department.

POSNER.

Robert J. Caldwell und Stephen Lewis Courtauld, *Mandelnitrilglucoside. Prulaurasin*. Um festzustellen, ob das durch Hydrolyse von *Amygdalin* erhaltene Glucosid ein direktes Prod. oder ein Prod. isomerer Umlagerung ist, haben die Vff. es der Einw. von Alkalien ausgesetzt. Sie finden, daß es dabei in das isomere *Prulaurasin* übergeht, das von HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 959; C. 1906. I. 367) aus Lorbeerblättern erhalten worden ist. FISCHERs Glucosid steht daher im selben Verhältnis zu *Prulaurasin*, wie *Amygdalin* zu dem *Isoamygdalin* von DAKIN (Journ. Chem. Soc. London 86. 1512; C. 1906. I. 182), das als Derivat des inaktiven Mandelnitrils angesehen werden muß, während sich *Amygdalin* und FISCHERs Glucosid vom *l*-Mandelnitril ableiten. Da das Drehungsvermögen des *Prulaurasins* in der Mitte steht zwischen dem des FISCHERschen Glucosids und dem des *Sambunigrins*, das kürzlich von BOURQUELOT u. DANJOU (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 598; C. 1906. II. 1682) beschrieben worden ist, so muß letzteres als das β -Glucosid des d-Mandelnitrils angesehen werden.

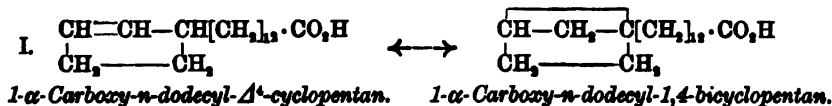
Prulaurasin entsteht aus *l*-Mandelnitril- β -glucosid in schwach ammoniakalischer wsa. Lag. oder in $\frac{1}{100}$ -n. Barytwasser bei 25°. Wird aus der Lag. in Essigester

durch trockenen Ä. als langsam erstarrender Sirup gefällt. Erweicht bei 120°. F. 123—125°. Die verschiedenen Glucoside unterscheiden sich auch in ihren Acetyl-derivaten. Amygdalin und Isoamygdalin geben Heptaacetylverb., l-Mandelnitrilglucosid u. Prulaurasin Tetraacetylverb. *Heptaacetylamygdalin*, $C_{34}H_{41}O_{16}N$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Rosetten farbloser, orthorhombischer Nadeln aus A., ll. in Essigester und Chlf., wl. in k. A. Reagiert nicht mit Emulsin. F. 167°. $[\alpha]_D^{25} = -34,8^\circ$ (5%ige Lsg. in Essigester). *Heptaacetylisoamygdalin*, $C_{34}H_{41}O_{16}N$. Rosetten orthorhombischer Nadeln, ll. in Chlf. u. Essigester, wl. in k. A. F. 148°. $[\alpha]_D^{25} = -35,5^\circ$ (5%ige Lsg. in Essigester). *Tetraacetyl-l-mandelnitrilglucosid*, $C_{28}H_{35}O_{10}N$. Orthorhombische Nadeln aus A., zwl. in k. A. F. 136°. $[\alpha]_D^{25} = -21,7^\circ$ (5%ige Lsg. in Essigester). *Tetraacetylprulaurasin*, $C_{28}H_{35}O_{10}N$. Orthorhombische Nadeln, all. in k. A. F. 120—123°. (Proceedings. Chem. Soc. 23. 71 bis 72. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 671—76. April. London. Central Techn. College Chem. Department.) POSNER.

William Küster, *Über das Hämopyrrol*. Wie der Vf. (LIEBIGS Ann. 346. 7; C. 1906. I. 1680) gezeigt hat, läßt sich das Hämopyrrol in einen Teil, der aus saurer Lsg. durch Ä. aufgenommen wird, und einen anderen, nur aus alkal. Lsg. durch Ä. extrahierbaren Anteil zerlegen. Bei der Oxydation des „sauren Hämopyrrols“ wurde ein krystallinisches Imid, bei der des „basischen Hämopyrrols“ ein sirupöses Rohimid erhalten. Der Vf. hat die Unters. über diese Imide fortgesetzt. — Die Reinigung des aus „saurem Hämopyrrol“ (aus Hämin) gewonnenen Rohimids gelang durch Lösen in Ä. und Ausschütteln der äth. Lsg. mit konz. HCl. Es ließ sich aus der äth. Lsg. eine in Nadeln vom F. 67—68° krystallisierende Verb. $C_8H_9O_2N$, isolieren, in der das *Methyläthylmaleinsäureimid* vorliegen konnte. — Um diese Verb. sicher nachzuweisen, wurde Dehydrochloridhämin an Stelle von Hämin in Eg. reduziert und das mittels Wasserdampf abgeblasene Hämopyrrol in NaOH aufgefangen. Beim Ausschütteln mit Ä. wurde der größte Teil des Hämopyrrols bereits aus der alkal. Lsg., nur ein geringer Teil aus saurer Lsg. aufgenommen. Bei der Oxydation des „sauren“ Hämopyrrols wurde als Hauptprod., wie oben, das *Methyläthylmaleinsäureimid* erhalten. — Dasselbe Prod. entstand bei der Oxydation des „basischen“ Hämopyrrols; das durch Harze stark verunreinigte Oxydationsprod. ließ sich durch wiederholtes Ausschütteln seiner äth. Lsg. mit HCl reinigen. — Es bildet demnach das Hämopyrrol ein Gemisch von zwei Pyrrolderivaten, die beide basischen Charakter besitzen, von denen aber das „saure“ Hämopyrrol noch schwach saure Eigenschaften hat. Letzteres faßt der Vf. als β, β -Methyläthylpyrrol auf. In dem rein basischen Bestandteil kann das β, β -Methyläthylpyrrolin oder ein α, β' -Dimethyl- β -äthylpyrrol oder -pyrrolidin vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2017—20. 11/5. [16/4.] Stuttgart. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

William Küster und Karl Fuchs, *Über ein neues krystallisiertes Derivat des Hämins*. Extrahiert man das aus Hämin und k. Anilin erhaltene Dehydrochloridhämin zur Entfernung des anhaftenden Anilins mit Ä., so geht in diesen ein Teil des Farbstoffs mit weinroter Farbe über. Aus dem Ä. scheidet sich ein Gemenge von gelbroten Nadeln und rhombischen, roten, nicht näher untersuchten Tafeln aus, von denen die ersteren durch siedenden A. gel. werden. Die aus dieser Lsg. erhaltenen Krystalle schm. zwischen 205 und 210° und haben die Zus. $C_{36}H_{38}O_4N_4$; sie sind unl. in NaOH und l. in k. HCl mit gelbbrauner Farbe, in h. HCl mit violetter. Der Körper ist als ein Derivat des Hämins aufzufassen und als Monoäthylester einer Anhydrohämaterinsäure zu bezeichnen (Näheres s. Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2021—23. 11/5. [16/4.] Stuttgart. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule. Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) SCHMIDT.

Marmaduke Barrowliff u. Frederick Belding Power, *Die Konstitution der Chaulmoograsäure und der Hydnocarpssäure*. (Vgl. C. 1906. II. 338. 339.) POWER und GORNALL (Journ. Chem. Soc. London 85. 838. 851; C. 1904. 348. 603) haben früher Isolierung und Eigenschaften der Chaulmoograsäure, $C_{15}H_{28}O_2$, beschrieben und gezeigt, daß dieselbe einen geschlossenen Ring und eine Äthylenbindung enthält. Bei der Oxydation mit bestimmten Mengen $KMnO_4$ in alkal. Lsg. liefert die Säure α -Dihydroxydihydrochaulmoograsäure, $C_{15}H_{28}O_5(OH)_2$, β -Dihydroxydihydrochaulmoograsäure, $C_{15}H_{28}O_5(OH)_2$, u. Hydroxyketodihydrochaulmoograsäure, $C_{15}H_{28}O_6$. Weitere Oxydation gibt einerseits eine optisch-inaktive Tricarbonsäure, $C_{15}H_{28}O_8$, die sich als *n*-Pentadecan- α, α', γ -tricarbonsäure, $CO_2H \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$, erwies und andererseits Ameisensäure und eine Ketosäure, $C_{17}H_{30}O_6$, die schon früher (l. c.) beschrieben worden ist. Für diese Ketosäure wird jetzt die Konstitution $CO_2H \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ bewiesen. Sie liefert bei der Oxydation *n*-Dodecandicarbonsäure, $[CH_2]_{12}(CO_2H)_2$, u. *n*-Undecandicarbonsäure, $[CH_2]_{11} \cdot (CO_2H)_2$. Durch Addition und Wiederabspaltung von HBr erhält man aus Chaulmoograsäure ein optisch-aktives Säuregemisch, das bei der Oxydation eine Ketosäure, $C_{15}H_{28}O_6$, von der Konstitution $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ liefert. Die erhaltenen Resultate lassen sich erklären, wenn man für die Chaulmoograsäure folgende beiden tautomeren Formeln annimmt:

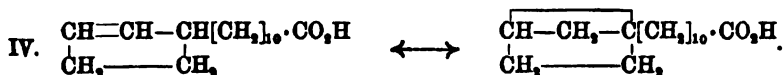


Den Dihydroxydihydrochaulmoograsäuren werden die Formeln:



zuerteilt, während Dihydrochaulmoograsäure als ein Gemisch von α -Carboxy-*n*-dodecylcyclopentan und *t*- α -Carboxy-*n*-dodecyl-2-methylcyclobutan angesehen wird.

Hydnocarpssäure, $C_{16}H_{30}O_2$, eine Homologe der Chaulmoograsäure, liefert bei der Oxydation eine Säure $C_{16}H_{30}O_6$ (*n*-Tridecan- α, α', γ -tricarbonsäure), $CO_2H \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$, zusammen mit *n*-Decandicarbonsäure, $[CH_2]_{10}(CO_2H)_2$. Ihre Konstitution entspricht demnach den tautomeren Formeln:



Experimenteller Teil *Chaulmoograsäure*, $C_{15}H_{28}O_2$, Chaulmoograöl (aus Samen von Taraktogenos Kurzii) wird mit alkoh. KOH verseift, die erhaltenen SS. fraktioniert aus A. kristallisiert und die Chaulmoograsäure durch Destillation im Vakuum gereinigt. Farblose Blättchen aus A. F. 68,5°; $[\alpha]_D = +62,1^\circ$ in Chlf. Löst man 100 g der S. in 5 l 1%ig. Kalilauge und versetzt bei 16–20° mit 5 l 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. (2–3 Atome O), so tritt sofortige Reduktion des $KMnO_4$ ein. Die entstandenen SS. wurden in die Methyl ester übergeführt und diese fraktioniert. Es wurden folgende Hauptfraktionen erhalten: 1. Kp_{16} . 200–220°, *n*-Dodecandicarbonsäuremethylester, $C_{15}H_{30}O_4$. 2. Kp_{16} . 260–275°. Erstarrt kristallinisch. Zerschmilzt durch Kristallisation aus Methylalkohol in zwei Fraktionen. — α -Dihydroxydihydrochaulmoograsäuremethylester, $C_{17}H_{34}(OH)_2CO_2CH_3$. Nadeln; F. 75–76°; $[\alpha]_D = +12,4^\circ$ (0,3360 g in 100 ccm Chlf.). Liefert bei der Hydrolyse α -Dihydroxydihydrochaulmoograsäure, $C_{15}H_{28}O_5$. Nadeln aus Essigester. F. 105°; ll. in Essigester;

$[\alpha]_D = +11,6^\circ$ (0,5008 g in 100 ccm absol. A.). Na-Salz wl. in k. W. Aus den Mutterlaugen des vorstehenden Methylesters wurden erhalten: β -Dihydroxydihydrochaulmoograsäuremethylester. Nadeln; F. 68–69°; $[\alpha]_D = -15,8^\circ$ (0,8420 g in 100 ccm Chlf.). — β -Dihydroxydihydrochaulmoograsäure, $C_{15}H_{34}O_4$. Krystalle aus Essigester; F. 92–93°; $[\alpha]_D = -14,2^\circ$ (0,2936 g in 25 ccm absol. A.); swl. in Essigester. Na-Salz wl. in k. W.

Oxydiert man 100 g Chaulmoograsäure ebenso wie vorher aber mit 8 l $KMnO_4$ -Lsg. (4 Atome O), führt die Säuren in die Methylester über und fraktioniert im Vakuum, so erstarrt die Fraktion vom Kp_{15} . 265–275°. Sie besteht aus *Hydroxyketodihydrochaulmoograsäuremethylester*, $C_{19}H_{34}O_4$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 64°. Liefert bei der Hydrolyse anscheinend eine *Lactonsäure*, $C_{19}H_{32}O_4$. Nadeln aus A.; F. 90°; sl. in Essigester, weniger l. in A. — *Semicarbazone des Methylesters*. Nadeln aus A.; F. 110°. Die S. liefert kein Semicarbazon und gibt auch bei der Veresterung nicht den ursprünglichen Ester zurück. Oxydiert man 100 g Chaulmoograsäure wie oben mit überschüssigem $KMnO_4$ (11 g 3%ig. Lsg.) führt die SS. in die Methylester über und fraktioniert im Vakuum so erhält man: 1. Aus der Fraktion vom Kp_{15} . 205–215° *n-Dodecandicarbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{24}O_4$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 41°. — *n-Dodecandicarbonsäure*, $C_{12}H_{24}O_4$. Blättchen aus Essigester; F. 124°. 2. Aus der Fraktion vom Kp_{15} . 200–205° durch Verseifung: *n-Undecandicarbonsäure (Brassylsäure)*, $C_{11}H_{22}O_4$. Nadeln aus Essigester; F. 112°. Aus den niedrig siedenden Fraktionen wurden *Adipinsäure*, *Pimelinsäure*, *Suberinsäure* und höhere Glieder derselben Reihe erhalten. Die größte Fraktion vom Kp_{15} . 260 bis 270° lieferte *n-Pentadecan- α,α',γ -tricarbonsäuremethylester*, $C_{21}H_{38}O_6$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 38,5°; Kp_{15} . 260°. — *n-Pentadecan- α,α',γ -tricarbonsäure*, $C_{15}H_{30}O_6$. Fettartige M.; F. 61–63°. Nadeln aus Essigester; F. 68°; sl. in A., Ä.; Chlf.; swl. in Bzl.; unl. in W. *Äthylester*, $C_{16}H_{34}O_6$. Farbloses Öl; Kp_{15} . 275°. *Propylester*, $C_{17}H_{36}O_6$. Dickes, farbloses Öl; Kp_{14} . 302°.

Oxydiert man 50 g Chaulmoograsäure in Eg. mit einer Lsg. von 200 g $KMnO_4$ in 1,5 l 90%ig. Essigsäure u. verfährt wie vorher, so erhält man neben den schon beschriebenen *n-Pentadecan- α,α',γ -tricarbonsäureester* und *n-Dodecandicarbonsäuremethylester* aus der Fraktion vom Kp_{15} . 255–260°. — *γ -Keto-n-pentadecan- α,α' -dicarbonsäuremethylester*. Platten aus Methylalkohol; F. 66°. — *γ -Keto-n-pentadecan- α,α' -dicarbonsäure*, $C_{15}H_{28}O(CO_2H)_2$. Nadeln aus Essigester; F. 128°. *Oxim* der Säure $C_{17}H_{31}O_5N$. Nadeln aus Essigester; F. 83–84°. Bei weiterer Oxydation liefert diese S. wiederum *n-Dodecandicarbonsäure*.

Löst man 100 g Chaulmoograsäureäthylester in 500 ccm PAe. und sättigt unter Eiskühlung mit HBr, so entsteht *Bromdihydrochaulmoograsäureäthylester*, $C_{19}H_{34}O_4Br$. Gelbes, schweres Öl. Zers. sich an feuchter Luft. D_{20}^{25} . 1,0778; $[\alpha]_D = +3,88^\circ$ (2,8994 g in 25 ccm Chlf.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *Dihydrochaulmoograsäureäthylester*. Kp_{15} . 230°. Nadeln; F. 17°. Durch Abspaltung von HBr gelang es nicht, eine reine Substanz zu isolieren. Behandelt man jedoch das bei der Abspaltung mit alkoh. KOH resultierende Säuregemisch bei Ggw. von etwas Alkali in der Kälte mit überschüssigem $KMnO_4$, führt die entstehenden SS. in die Methylester über und fraktioniert, so erhält man aus der Fraktion vom Kp_{15} . 220–275° einen *Methylester* $C_{19}H_{34}O_5$. Platten aus Methylalkohol; F. 64–65°; und daraus durch Hydrolyse die *Ketosäure* $C_{19}H_{32}O_5$ (*γ -Keto- β -methyl-n-pentadecan- α,α' -dicarbonsäure?*). Nadeln aus Essigester; F. 126°; swl. in Ä. *Oxim*. Krystalle aus Essigester; F. 67–68°. Liefert bei weiterer Oxydation neben niedrigen Säuren *n-Dodecandicarbonsäure*.

Hydnocarpssäure, $C_{16}H_{32}O_4$, wurde nach den früheren Angaben (l. c.) aus dem Öl von *Hydnocarpus Wightiana* erhalten. Farblose Blättchen; F. 60°; $[\alpha]_D = +68^\circ$ in Chlf. Oxydiert man 65 g *Hydnocarpssäure* in 3 l 0,6%ig. KOH-Lsg. mit 270 g $KMnO_4$ in

71 W., führt die entstehenden SS. in die Methylester über und fraktioniert, so erhält man: 1. Aus der Fraktion vom Kp_{18} . 195—210° durch Hydrolyse *n-Decandicarbonsäure*, $C_{11}H_{22}O_4$. Nadeln aus Essigester; F. 123°. 2. Aus den Fraktionen vom Kp_{18} . 240—255° *n-Tridecan- α,α',γ -tricarbonsäuremethylester*, $C_{14}H_{24}O_6$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 28°; Kp_{18} . 245°. — *n-Tridecan- α,α',γ -tricarbonsäure*, $C_{14}H_{24}O_6$. Harte, warzige M. Feine Nadeln aus Essigester; F. 60°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 70—71. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 557—78. April. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)
POSNER.

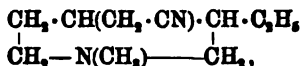
Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Über die Anwendung der Methode der direkten Hydrierung auf das Pyridin*. Wird Pyridin zusammen mit überschüssigem H bei 120—220° über fein verteiltes Ni geleitet, so findet eine Hydrierung nicht statt, sondern es bildet sich unter Sprengung des Ringes eine geringe Menge eines *Amylamins*, Kp. ca. 104°, F. des Phenylharnstoffs ca. 150°, in dem wahrscheinlich das n. Amylamin vorliegt. Das Amin bläut Lackmus, gibt die Rk. von RIMINI, bildet kein krystallinisches Carbonat, erzeugt mit feuchter CO, keine Nebel und gibt mit Biuret keine Violettfärbung. — Erhöht man die Temperatur des Ni auf 220°, so spaltet sich das Amylamin in NH_3 u. Pentan; bei 350° ist der Zerfall des Pyridins in NH_3 und Pentan, bezw. niedere KW-stoffe ein sehr rascher. — Die Unmöglichkeit, durch direkte Hydrierung in Ggw. von Ni vom Pyridin zum Piperidin zu gelangen, könnte gegen die KÖRNERsche Pyridinformel sprechen. In Übereinstimmung mit der großen Beständigkeit des Pyridinkerns gegen Ni zerfällt Piperidin beim Überleiten über 250° h. Ni glatt in Pyridin und H. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 784—86. [15/4.*])
DÜSTERBEHN.

Bernardo Oddo, *Neue Methode zur Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen und über die Konstitution der gemischten Organomagnesiumverbindungen*. Vorläufige Mitteilung. (Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 413; C. 1907. I. 1543.) Nach Vf. sind bisher folgende Klassen von Organomagnesiumverb. bekannt: I. Mit Oxoniumtypus: a) Monoäther nach GRIGNARD der Formel $(RMg)(Al)O(C_2H_5)_2$ u. b) Diäther nach TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 773; C. 1906. I. 998), $RMg \cdot O(C_2H_5)_2 \cdot O(C_2H_5)_2 \cdot Al$. II. Mit Ammoniumtypus, der Klasse I. in Formel und Verhalten entsprechend: a) Monodimethylanilinverb. nach TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146, sowie BLAISE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 90; C. 1906. I. 908), b) Monochinolinverb. von FR. und L. SACHS der Formel $(RMg)(Al)Ch$ u. c) Polychinolinverb. von B. ODDO der Formeln $RMg \cdot N(C_2H_5)N(C_2H_5)Al$ und $RMg \cdot N(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)N(C_2H_5)Al$. III. Mit gemischtem Oxoniumammoniumtypus: Pyridinätherverb. von B. ODDO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 100; Gaz. chim. ital. 34. II. 420; C. 1904. II. 836; 1905. I. 541) der Formel $RMg \cdot N(C_2H_5)N(C_2H_5)O(C_2H_5)_2 \cdot Al$. — Die Verb. der Klassen I.—III. geben mit W. den dem Alkyl der angewandten Halogenverb. entsprechenden KW-stoff. IV. Mit Ammoniumtypus, isomer der Klasse II. a) Verb. von B. ODDO direkt erhalten u. b) durch gleichzeitige Einw. von Pyridin und Chinolin auf GRIGNARDsche Verb. gewonnene Körper, die der Formel $RN(C_2H_5)Mg \cdot N(C_2H_5)Al$ entsprechen. Die Verb. der Klasse IV. geben mit W. die entsprechenden Alkylbasen.

Experimenteller Teil. *α -Phenylchinolin*, $C_{15}H_{11}N$. B. a) 6 g Mg, 32 g Chinolin, 40 g C_6H_5Br und 50 ccm wasserfreies Toluol werden im Ölbad auf 140° erhitzt, dann vom Bade genommen, ein Körnchen Jod zugefügt, schließlich von neuem erhitzt und mit W. versetzt. b) Zu 18 g Magnesiumphenylbromid, in der gewöhnlichen Weise in äth. Lsg. bereitet, fügt man 12,9 g Chinolin und 7,9 g Pyridin in äth. Lsg. und erhitzt; schließlich 2 Stunden am Rückflußkühler. Als

Nebenprodd. wurden durch Dest. abgeschieden nach a) *Brombensol*, *Chinolin* und *Diphenyl*, und nach b) *Pyridin*, *Chinolin*, *Diphenyl*. Das α -Phenylchinolin selbst, bereits von DOEBNER und VON MILLER aus Zimtaldehyd, Anilin und konz. HCl erhalten, bildet aus PAe. Krystalle, F. 83°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 538—45. 7/4. Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Paul Rabe, *Über Abkömmlinge des Cincholoipons*. Vf. hat (vgl. RABE, DENHAM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1674; C. 1904. I. 1525; RABE, RITTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2770; RABE, LIEBIGS Ann. 350. 180; C. 1907. I. 173) gezeigt, daß sich für die Toxine, mit Rücksicht auf ihr Verhalten bei der Beckmannschen Spaltungsmethode, neue Konstitutionsformeln ergeben. Von den beiden Möglichkeiten, das Cinchonin als sekundären $C_6H_5N \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4N$ oder als tertiären Alkohol $C_6H_5N \cdot C(OH) : C_6H_4N$, aufzufassen, scheint die letztere die richtige zu sein, da die Umlagerung der Chinabasen in die Toxine einen ähnlichen Verlauf nehmen kann wie die Verwandlung von Narkotin in Narcein, von Hydrastin in Methylhydrastin und von Oxykodein in Ketodihydromethylmorphimethin. — In ähnlicher Weise, wie Vf. und RITTER zeigten, daß z. B. das Isonitrosomethylcinchotoxin in Cinchoninsäure und das Nitril des N-Methylmerochinens zerfällt, haben kürzlich K. BERNHART u. IBELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648; C. 1907. I. 899) das Oxim des N-Methylcinchotoxins gespalten und dabei Cinchoninsäure und γ -Aminochinolin isolieren können. — Vf. hat nunmehr in Gemeinschaft mit Ernst Ackermann festgestellt, daß das Isonitrosomethylcinchotintoxin (F. 245°) beim 10stündig. Schütteln mit PCl_5 in Chlf. Cinchoninsäure und das Nitril des N-Methylcincholoipons liefert. Die Isonitrosoverb. wurde aus dem Cinchotin in analoger Weise wie früher das Isonitrosomethylcinchotoxin bereitet. — Das Nitril des Methylcincholoipons,



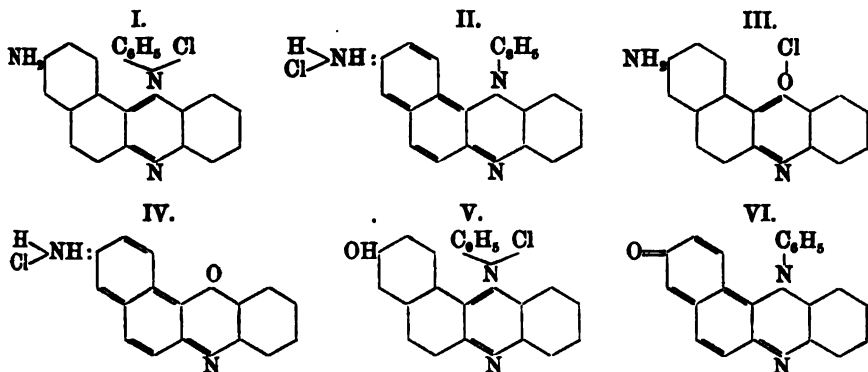
wurde aus dem mit Eiswasser zerlegten Reaktionsprod. durch NaOH in Freiheit gesetzt und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Piperidinartig riechende Fl.; $Kp_{0.05}$ 186—187°; D_4^{20} 0,9366; n_D^{20} 1,4707; Mol.-Refr. 49,94; ll. in A. u. Ä.; l. in W.; mit Wasserdämpfen flüchtig; beständig gegen $KMnO_4$. — Jodmethylat $C_{11}H_{21}N$; prismatische Nadelchen; zers. sich bei 270°. — Pikrat $C_{16}H_{21}O_7N_5$ Blättchen aus A.; F. 142°. — Pikrolonat $C_{23}H_{26}O_8N_6$, rhombische Blättchen aus A.; F. 206°. — Das andere Spaltungsprod. des Isonitrosomethylcinchotintoxins, die Cinchoninsäure, wurde über das Cu-Salz rein dargestellt; F. 253°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2013—15. 11/5. [15/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Rabe u. Ernst Ackermann, *Notiz über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cinchonin*. H. WEIDEL (LIEBIGS Ann. 173. 76; C. 74. 357) hat als Oxydationsprodd. des Cinchonins durch HNO_3 Cinchoninsäure, α -Carbocinchomeronsäure, Cinchomeronsäure und Nitrodioxychinolin erhalten; Vf. fanden bei der erneuten Unters. dieser Rk. eine Verb. auf, die sich vom Cinchonin, $C_{16}H_{20}ON_2$, durch einen Mehrgehalt von N_2O_5 unterscheidet. — Base $C_{16}H_{20}O_6N_4$. B. durch ca. 48stündiges Erhitzen von cinchotinfreiem Cinchonin mit HNO_3 von D. 1,3 auf 100—110°. Fast weiße, wollige Nadelchen aus A.; F. ca. 238° unter Zers.; ll. in Mineralsäuren; wl. in sd. A.; swl. in Bzl., Chlf., k. A.; unl. in Ä., Lg., W. u. Alkalien. — Die Base ist zweisäurig; sie liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure; wird aber durch $KMnO_4$, im Gegensatz zu Cinchonin, nur langsam angegriffen. — $C_{16}H_{20}O_6N_4 \cdot 2HCl$, prismatische Nadelchen aus A.; F. ca. 238° unter

Zers. — Die Unters. soll auch auf andere Chinaalkaloide ausgedehnt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2016—17. 11/5. [15/4.] Jena. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

F. Kehrman, *Über eine neue chinoid Atomgruppierung, welche in Oniumkörpern vorkommen kann.* Der vom Isonaphthophenazonium sich ableitende Asofarbstoff I. unterscheidet sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von seinen Isomeren, bei welchen die Aminogruppe zu keinem der Azinstickstoffatome in p-Stellung steht; er nähert sich vielmehr denjenigen, für welche, wegen der p-Stellung der Aminogruppe zum Ringstickstoff, p-chinoide Formen denkbar sind. In I. stehen die dreiwertigen N-Atome in 2 und 6, und man kann sich demgemäß auch die aus Formel II. ersichtliche, bicyclo-p-chinoide Atomgruppierung vorstellen. — Beide Formeln stehen in einem ähnlichen Verhältnis zueinander, wie z. B. die für Rosindulin aufgestellten o- u. p-chinoiden Symbole.



In Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern hat Vf. nun ähnliche Verhältnisse auch bei den *hydroxylierten Asonium-* und den *Asoxoniumkörpern* aufgefunden. — Der gemeinsam mit W. Gresly dargestellte Farbstoff III., bezw. IV. — in bicyclo-p-chinoider Gruppierung —, zeigt Ähnlichkeit mit Meldolablauf. — In Gemeinschaft mit C. Sabo wurde festgestellt, daß dem gelben Oryxazoniumfarbstoff V. die blaue, wahrscheinlich bicyclochinoide Base VI. entspricht, die in Ä. l. ist.

Experimenteller Teil. I. (Gemeinsam mit C. Sabo.) *Chlorhydrat des 1-Amino-2,6-dioxy-naphthalins* aus 6-Oxy-1,2-naphthochinon, Na-Acetat und frisch diazotiertem Anilinchlorhydrat in Essigsäure. Nach dem Reduzieren wird das Chlorhydrat aus der Leg. in w. W. mit konz. HCl gefällt. — 6-Oxy-1,2-naphthochinon, HO·C₁₀H₆(O)₂, aus 1-Amino-2,6-dioxy-naphthalinchlorhydrat durch Oxydation mit FeCl₃. Ziegelrote Blättchen aus Aceton, die sich bei 165° zers.; l. in Ä., Äg. und W.; swl. in Bzl.; ist weit weniger beständig als das bekannte (CLAUSIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 522; NIETZKI, KNAPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1123) dunkelblutrote Isomere mit der Hydroxylgruppe in Stellung 7. — *Chlorid des 7-Oxyphenylisonaphthophenazoniums* (V.) aus o-Aminophenylaminchlorhydrat u. 6-Oxy-1,2-naphthochinon in Ä. Metallgrünlänzende, rotbraune Nadelchen aus W. auf Zusatz von HCl; ll. in W. mit orangegelber Farbe. Ä., mit dieser Leg. geschüttelt, wird hellblau; nach Zugabe von Na-Acetat wird die wss. Leg. dunkelviolet, der damit geschüttelte Ä. reinblau. Chlf. entfärbt beim Schütteln die wss. Leg. vollständig, indem es selbst tief dunkelblau wird. — 7-Oxyphenylisonaphthophenazonium (VI.) wird aus den gelben Salzen durch Na-Acetat freigemacht. Dunkelblau; l. in Ä.; in H₂SO₄ l. mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit W. über Rot in Orange übergeht. — Nitrat, metallgrünlänzende, braune Krystallkörner durch Zugabe von HNO₃.

zum Chlorid in Wasser; zwl. in Wasser. — Analysiert wurde das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_9ON_2Cl)_2PtCl_4$, glänzend gelblichrotes Krystallpulver.

II. (Gemeinsam mit Werner-Grealy.) Die Kondensation von *6-Acetamino- β -naphthochinon* mit *o-Aminophenol* geschieht durch Erwärmen von *o-Aminophenolchlorhydrat* mit dem nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2413 (C. 98. II. 1019) gewonnenen Chinon in Methylalkohol und darauffolgendes Reduzieren u. Verseifen. Das so gewonnene Zinndoppelsalz wird durch Na-Acetat zerlegt und hierauf mit $FeCl_3$ oxydiert. Der Farbstoff, das *7-Aminoisonaphthophenazoazoniumchloride*, fällt aus seiner wss., schwach angesäuerten Lsg. durch $NaCl$ in messingglänzenden Flocken, aus; die Lsg. in W. ist intensiv violettblau, im stark verd. Zustande indigoblau, entfärbt sich jedoch innerhalb einiger Stunden unter B. eines grauschwarzen Nd. Die dunkelviolette Lsg. in H_2SO_4 wird durch Eiszusatz schmutzigblau, dann violettblau. Ä. nimmt aus wss. Lsg. die Base mit roter Farbe auf, namentlich nach Zusatz von Na-Acetat. Tannierte Baumwolle wird — ziemlich beständig — indigoblau angefärbt. — Analysiert wurde das Chloroplatinat, $(C_{11}H_9ON_2Cl)_2PtCl_4$, bronzeglänzende Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1960—66. 11/5. [12/4.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

A. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die Unlöslichmachung der Gelatine durch Chinon*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 379; C. 1906. II. 179.) Wird eine wss. Gelatinelsg. mit einer 0,5%ig., wss. Chinonlsg. versetzt, so gelatiniert sie wie eine chinonfreie Gelatinelsg., ohne sich aber beim erneuten Erhitzen wieder zu verflüssigen. Eine 5%ig. Gelatinelsg. braucht einen Mindestzusatz von 4 g Chinon pro 100 g trockner Gelatine, um die angegebene Veränderung zu erleiden. Durch Einlegen in 1 l einer 0,4-, bezw. 0,6%ig. Chinonlsg. werden 20 g Gelatineblätter bei 15° innerhalb $1\frac{3}{4}$, bezw. $1\frac{1}{4}$ Stunden unl. Die Zus. der durch Chinon unl. gemachten Gelatine scheint sich von derjenigen der chinonfreien Gelatine nicht wesentlich zu unterscheiden und von der verwendeten Chinonmenge unabhängig zu sein. Der Chinongehalt dieser Gelatine ist anscheinend ein sehr geringer.

Die durch Chinon unl. gemachte Gelatine ist in dünner Schicht schwach rosa, in dicker Schicht rötlich bis braunrot gefärbt. In k. W. quillt diese Gelatine auf, aber in geringerem Maße als Formolgelatine; in sd. W. ist die Chinongelatine unl. und völlig beständig. Nach dem Aufquellen in k. W. ist die Chinongelatine elastisch und ziemlich sugfest, nach dem Trocknen aber genau so brüchig, wie Formolgelatine. Die Chinongelatine wird durch SS., Ätzalkalien, Alkalicarbonate und NH_3 nicht in ihre Komponenten zerlegt; durch SS. und Ätzalkalien wird sie verhältnismäßig rasch, durch Alkalicarbonate u. NH_3 sehr langsam zerstört. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 428—31. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

H. H. Rusby, *Die Herkunft und Gewinnung von Campher*. Der zu den Lauraceen gehörige Campherbaum ist ursprünglich in China, Japan und auf Formosa einheimisch, er kommt aber auch unter anderen Himmelsstrichen fort, so z. B. in den Mittelmeerländern, und wird jetzt vielfach kultiviert, wie z. B. in Britisch-Indien etc. Die Gewinnung des Camphers ist außerordentlich einfach, das Holz des Baumes wird in Späne verwandelt, und aus diesen wird der Campher durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Die B. des Camphers im Campherbaum ist in erster Linie ein physiologischer Vorgang, die Menge des gebildeten Camphers wird höchst wahrscheinlich bestimmt durch pathologische Verhältnisse; jedenfalls ist der

Campher mehr oder weniger das Prod. eines zufälligen Vorganges. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 380—81. 30/4. [15/2.*] New York.) HELLE.

T. Klobb u. A. Bloch, *Über das Phytosterol der Soja*. Vff. haben aus gelben, schwarzen und grünen Sojabohnen in einer Menge von 0,25 g pro kg ein Phytosterol, *Sojasterol* genannt, isoliert, welches aus sd. A. in Blättchen von der Zus. $C_{27}H_{48}O + H_2O$, F. 136° (MAQUENNEScher Block), krystallisiert. Das Prod. ist ll. in Chlf., CCl_4 , Ä., swl. in k., leichter in h. A.; $[\alpha]_D^{16} = -32^\circ 03'$ (1,0196 g gel. in 40 cem Chlf.), $= -28^\circ 69'$ (1,321 g gel. in 50 cem Ä.), gibt die gleichen Farbenrkk. wie das Cholesterin. — Durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Benzoylchlorid auf 130° erhält man das *Benzoat*, rechtwinklige Blättchen aus h. A., F. 141 bis 142° (MAQUENNEScher Block), ll. in Ä. und Chlf., fast unl. in k. A., swl. in h. A.), $[\alpha]_D^{15} = -13^\circ 77'$ (1,4994 g gel. in 40 cem Chlf.). — Durch 3stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. etwas Na-Acetat auf 140—150° gewinnt man das *Acetat*, $C_{27}H_{48}O \cdot COCH_3$, in 2 verschiedenen Formen: hexagonale Blättchen oder sternförmig gruppierte Krystalle aus absol. A., F. gleich nach der Krystallisation 130—131°, nach 8 Tagen 125—126°, und längere, abgeplattete Krystalle aus der Mutterlauge, F. gleich nach dem Trocknen 119—120°, nach 8 Tagen 113—115°; $[\alpha]_D^{14}$ der Fraktion vom F. 130—131° $= -38^\circ 53'$ (0,8702 g gel. in 25 cem Chlf.). Das Acetat ist in 95°/ig. A. leichter l., als in absol. A., in den übrigen Lösungsmitteln ll.

Das Acetat eines tierischen Cholesterins änderte seinen F. 112—114° im Laufe einiger Tage nicht; $[\alpha]_D^{15}$ dieses Acetats $= 43^\circ 25'$ (1,262 g gel. in 60 cem Chlf.), des Cholesterins selbst $= -40^\circ 46'$ (in 1,80°/ig. Chlf.-Lsg.). — Die Frage, ob das *Sojasterol* mit einem bis jetzt bekannten Phytosterol identisch ist oder nicht, läßt sich zurzeit noch nicht mit Sicherheit beantworten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 422—23. 20/4.) DÜSTERBEHN.

J. Vintilescu, *Über die Gegenwart von Mannit in den Jasmineen*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 529; C. 1907. I. 902.) Der in geringer Menge aus den Zweigen von *Jasminum officinale* L. isolierte krystallinische Körper erwies sich bei einer eingehenden Unters. als Mannit. Das gleiche Prod. wurde neben Syringin aus den im Mai gesammelten belaubten Zweigen von *Jasminum nudiflorum* Lindl. isoliert. Während die im Februar gesammelten Zweige dieser Jasmineen höchstens Spuren von Mannit enthalten, ist umgekehrt der Syringingehalt der Zweige im Mai ein geringerer, als im Februar. Auch *Jasminum fruticans* L. scheint im Mai Mannit zu enthalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 373—77. 16/4. Lab. von BOURQUELOT.)

DÜSTERBEHN.

R. Chodat, *Neue Untersuchungen über die oxydierenden Enzyme*. I. Über die Wirkungsweise der Tyrosinase. (Mitbearbeitet von Staub.) Sehr wirksame *Tyrosinase*lsgg. stellen Auszüge aus *Solanum tuberosum* oder besser noch aus *Russula delica* dar. Erstere erhält man, wenn mehrere Kilogramm Kartoffelschalen bei niedriger Temperatur möglichst rasch zerkleinert und ausgepreßt werden. Der Saft wird mit starkem A. gefällt, der Nd. in W. gel., nochmals mit A. gefällt und im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein gelbliches oder graues Pulver, das sich in W. klar zu einer gelblichen, bei Ggw. von Toluol unverändert haltbaren Fl. löst. Mit Hilfe einer solchen, aus *Russula delica* dargestellten Tyrosinase lsg. läßt sich Tyrosin im Pepton Witte nachweisen, doch ist es fraglich, ob die starke Rk., die dieses Präparat mit der Tyrosinase liefert, lediglich auf die Ggw. von freiem Tyrosin zurückzuführen ist; denn auch Peptide, z. B. das *Glycyltyrosin*, geben die gleiche Rotfärbung, nicht aber Albumosen. Die Rk. ist geeignet, den enzymatischen Abbau von Eiweißkörpern zu verfolgen; man kann sie erhalten, schon ehe die Lsgg. Tryptophanrk. geben.

BACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2126; C. 1906. II. 260) hat aus jungen Kartoffelknollen eine Peroxydase extrahiert, welche, an sich inaktiv gegenüber dem Tyrosin, durch Zusatz von etwas H_2O , aktiviert werden kann. Die Vff. finden im Gegenteil, daß die kleinsten Quantitäten H_2O , die Wrkg. der Tyrosinase stark schädigen oder gar vernichten. Nach GONNERMANN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 82. 289; C. 1900. II. 984) soll die Tyrosinase gar kein oxydierendes Enzym sein, sondern nur dadurch wirken, daß sie Tyrosin zu einem durch Luft leicht oxydierbaren Körper versetzt. Um diese Ansicht zu prüfen, haben die Vff. Tyrosinaseleg. bei Luftabschluß auf Tyrosin einwirken lassen, hierauf die eine Hälfte zum Sieden erhitzt und schließlich in beide Teile Luft eingeleitet. Die aufgekochte Probe blieb farblos, während die andere sich ebenso rasch rot färbte wie ein in üblicher Weise angestellter Vergleichsvers. Daraus ergibt sich, daß die gleichzeitige Ggw. von Sauerstoff und Enzym erforderlich ist; die Tyrosinase ist ein spezifisches oxydierendes Enzym.

Manche *Laccasen* (aus *Russula nigricans*, *Psalliota campestris*) oxydieren nicht nur mehrwertige Phenole, sondern auch das gewöhnliche Phenol (zu Hydrochinon und Chinon). — Setzt man *Leucin* zu einer Tyrosinleg., so wird die Wrkg. der Tyrosinase auf das Tyrosin stark gehemmt, vielleicht, weil auch das *Leucin* mitoxydiert wird. Bei Temperaturen über 61° wird die Tyrosinase aus *Russula delicata* erheblich geschädigt, bei 66° zerstört. Ihre Wrkg. ist bei niederen Konzentrationen den letzteren proportional, bei höheren nicht mehr, u. zwar sind die Abweichungen ähnlich, wie für die Wrkg. der Laccase aus *Lactarius vellereus* beobachtet wurde. Die Wirksamkeit der Tyrosinase wächst stark mit steigender Temperatur ($0-50^\circ$). Als Bestimmungsmethode diente ein colorimetrisches Verf., indem die Intensität der auftretenden Rotfärbung verglichen wurde.

II. Über die Wirkung der Peroxydase bei Gegenwart der Katalase. (Mitbearbeitet von J. Paamanik.) Nach Verss. von F. Neuhaus entsteht bei gleichzeitiger Einw. von Peroxydase, Katalase und H_2O , auf Pyrogallol stets Purpurgallin, und zwar selbst dann noch in wägbaren Mengen, wenn die Katalase in großem Überschuß zugesetzt wird. Die Vff. haben nunmehr geprüft, wie stark die Wrkg. von Peroxydase und H_2O auf angesäuerte KJ-Lsg. durch Katalaserzusätze beeinträchtigt wird. Es ergab sich, daß geringe Mengen von Katalase namentlich im Anfang der Rk. die Peroxydasewrkg. stark herabsetzen, daß aber größere Zusätze verhältnismäßig viel weniger schädlich wirken; von $0,1\%$ Katalaserzusatz an ist überhaupt kaum noch eine Steigerung des ungünstigen Einflusses zu erkennen. Dieses Ergebnis ist vom biologischen Gesichtspunkte aus von Interesse; es folgt daraus, daß auch große Mengen von Katalase die Tätigkeit der Peroxydase nur zu beeinträchtigen, nicht aber aufzuheben imstande sind; es findet eine Teilung zwischen beiden Rkk. statt.

III. Eine Hypothese über die Wirkung der Enzyme. (In Gemeinschaft mit J. Paamanik.) Frisch bereitete, $0,1\%$ ige Lsgg. von Peroxydase, Katalase und Pepsin zeigen gegenüber den aufgekochten Lsgg. die doppelte bis 10-fache Leitfähigkeit u. leiten den elektrischen Strom auch besser als reines W. Die Enzyme besitzen also die Fähigkeit, die Ionisation des W. zu erhöhen, und man kann sich vorstellen, daß eben auf dieser Eigenschaft neben anderem die Tätigkeit der Enzyme beruht. Die Wrkg. würde dann dadurch zustande kommen, daß sich das Enzym mit den Ionen des W. vereinigt und sie auf das Substrat überträgt, wodurch dann z. B. die Spaltung eines Disaccharids in zwei Monosaccharide unter Wasseraufnahme veranlaßt würde. Sind in der gleichen Zelle zahlreiche Enzyme in Tätigkeit, so handelt es sich vielleicht nur um die Wirksamkeit eines einzigen, hochmolekularen Körpers, welcher die Fähigkeit besitzt, unter dem Einfluß des dargebotenen Substrats oder anderer Ursachen H- oder OH-Ionen, und diese noch

an verschiedenen Stellen seines Moleküls, anzulagern, wodurch die Spezifität des Enzyms hervorgerufen würde. Auch verschiedene andere Eigenschaften der Enzyme scheinen für diese Auffassung zu sprechen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 265—77. 15/3. 386—400. 15/4.)
MEISENHEIMER.

Eric Drabble u. Maximilian Nierenstein, *Über die Rolle der Phenole, der Gerbsäuren und der Oxybenzoesäuren bei der Korkbildung*. Vff. nehmen auf Grund eigener Beobachtungen und der anderer Forscher an, daß durch Einw. von HCl , H_3PO_4 , Essig-, Ameisensäure und (allerdings langsamer) auch von Kohlensäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und einem Phenol, von Gerbsäure oder Oxybenzoesäure Kondensationsprodd. entstehen, die ähnliche Rkk. zeigen wie die Korksubstanzen, so z. B. die Unlöslichkeit in Kupferammoniumhydrat u. in konz. H_2SO_4 , Löslichkeit in KOH . Derartige Kondensationsprodd. sind von BAeyer, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 1096), KLEBERG (LIEBIGS Ann. 263. 285), CARO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25.), MÖHLAU u. KAHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31.), NIERENSTEIN (Collegium 1905) STIASNY (Gerber 1905) u. a. beschrieben worden. Das Prod. aus Gallussäure gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub *Diphenylmethan*. Aus dem Kork selbst, wahrscheinlich einem Prod. von *Quercus Suber* L., ließ sich *Gallussäure* isolieren und ferner eine den synthetisch bereiteten Kondensationsprodd. ähnliche Substanz, die ebenfalls bei der Reduktion mit Zinkstaub *Diphenylmethan* lieferte. Wie Unterss. von *Sambucus nigra* L., *Ribes Grossularia* L., *Acer Pseudoplatanus* L., *Fuchsia*, *Ulmus campestris* L., *Cheiranthus Cheiri* L., *Ribes rubrum* L., *Ilex Aquifolium* L. und *Helianthus* ergaben, lieferten nur die korkhaltigen Pflanzen, d. h. alle der untersuchten bis auf die beiden letztgenannten, Rkk. mit KCN , FeCl_3 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf Gallus-, bzw. Gerbsäuren. Diese SS. stehen also in enger Beziehung zum Kork, und schlagen Vff. die Bezeichnung „*Phellessäure*“ für derartige Kondensationsprodd. vor. Wahrscheinlich werden in der Pflanze durch den immer vorhandenen Formaldehyd Kondensationsprodd. mit Gerb- u. Oxybenzoesäuren gebildet u. dann in den Zellwänden niedergeschlagen. (Biochemical. Journ. 2. Nr. 3; Collegium 1907. 179—83. 11/5. Liverpool. Botan. u. biochem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

Eug. Charabot und G. Laloue, *Über die Wanderung der Riechstoffe*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 808—10. [15/4.*]. — C. 1907. I. 903. ROURE BERTRAND FILA.)
DÜSTERBEHN.

B. Wagner, *Über die Ursache der sauren Reaktion des Harns*. Vf. trennte im bei niederem Druck eingedampften Harn durch A.-Ä.-Mischung die organischen Bestandteile von den anorganischen. Der stark sauer reagierende organische Extrakt löste keine Harnsäure, während die amphotere bis schwach alkalische Lsg. des meist anorganischen Rückstandes dieses Vermögen in weit höherem Maße besaß, als der ursprüngliche Harn. Aus dem organischen Extrakt ließ sich reichlich *Hippursäure* in lockerer Bindung an Harnstoff als sauer reagierendes Salz isolieren. Die Hippursäure u. andere organische SS., nicht die Phosphate, die im Harn in einem der neutralen Rk. nahekommenden Verhältnis von einfach zu zweifach saurem Salz vorhanden sind, bilden nach dem Vf. die Ursache der sauren Harnreaktion. (Chem.-Ztg. 31. 485. 11/5. Bad Salsbrunn.)
LÖB.

W. Völitz, *Über die Verwertung des Amidgemisches der Melasse durch den Wiederkäuer*. Die ausführlichen Unterss. des Vfs. beweisen, daß die Amidsubstanzen der Melasse innerhalb weiter Grenzen die Rolle der Proteine im Stoffwechsel der erwachsenen Wiederkäuer (Hammel) im vollen Umfange übernehmen können. Es ist demnach höchstwahrscheinlich, daß der Organismus der Wiederkäuer die Fähig-

keit besitzt, sich aus einer sehr beschränkten Anzahl von Amidsubstanzen alle diejenigen hochmolekularen N-Verbb. aufzubauen, zu deren Aufbau er seiner Natur nach überhaupt befähigt ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 541—63. 7/5. Berlin. Zootechn. Inst. der K. landw. Hochschule.) ROMA.

Richard Schmits, Über die Ausscheidung des Chinins im menschlichen Harn. Die an Menschen ausgeführten Unterss. zeigen zunächst, daß per os eingeführtes Chinin (täglich 0,5—1,0 g Chinin. hydrochlor.) unverändert im Harn zur Ausscheidung gelangt. Umwandlungsprodd., insbesondere das von KERNER beschriebene Dihydroxylochin, konnten im Harn nicht aufgefunden werden. — Ferner wurde gezeigt, daß von dem als Chlorhydrat in Pulverform per os eingeführten Chinin innerhalb 48 Stunden 26—30%, ausgeschieden werden; bei fortgesetzter Darreichung schwankt die tägliche Ausscheidung im Harn zwischen 19 und 35% (im Mittel ca. 27%). Zur Best. der Chininmenge wurde das von KLEINE angegebene Verf. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 38. 458; C. 1902. I. 140) durch die Vereinigung mit dem GORDINSchen Titrierverf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2871; C. 99. II. 1035) verbessert. Bei subcutaner Anwendung (mit Urethan kombiniert) ist die Chinatausscheidung im Harn geringer (pro Tag durchschnittlich 16%) als bei interner Anwendung. Der nicht im Harn erscheinende Anteil des Chinins wird im Organismus zerstört. Bei langdauerndem Chiningebrauch wird die Fähigkeit des menschlichen Organismus, Chinin zu zerstören, nicht gesteigert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 301—13. 7/5. Bern. Inst. f. mediz. Chemie u. Pharmakol. der Univ.) ROMA.

Max Müller, Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 112. 245. 339; C. 1906. II. 61. 140). Als die Hauptergebnisse der umfangreichen Arbeit müssen folgende hervorgehoben werden. Die Bedingungen, unter welchen Amide dem Futter beigegeben werden, sind von großem Einfluß auf den N-Stoffwechsel. So vermag *Asparagin* beim Fleischfresser, in Celloidin gebettet, einem Produktionsfutter beigegeben, den N-Ansatz gegenüber dem freien Asparagin fast zu verdoppeln. Die gleichen Mengen N (1 oder 2 g), in Form von Blutalbumin oder Asparagin, in Celloidin gebettet, wirken, wenn die im Asparaginfutter gegenüber dem Albuminfutter fehlenden Calorien durch entsprechende Kohlehydratmengen ersetzt werden, unter den gegebenen Versuchsbedingungen fast gleich günstig auf den N-Ansatz. Eine absolute physiologische Gleichstellung des Asparagins mit Eiweiß ist nicht angängig, da bereits die Prüfung der Nachwrgg. beachtenswerte Verschiedenheiten aufweist. (PFLÜGERS Arch. 117. 497—537. 7/5. Berlin. K. landw. Hochschule.) ROMA.

C. Lehmann, Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers. Bemerkungen zu vorstehender Arbeit. Im Anschluß an die Arbeit von M. MÜLLER (s. vorsteh. Ref.) weist Vf. die Einwände von O. KELLNER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 116. 339; C. 1907. I. 577) als unberechtigt zurück. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 538—40. 7/5.) ROMA.

Wolfgang Heubner, Über Vergiftung der Blutcapillaren. Vf. prüfte das Verhalten des „*Goldsalzes*“, $\text{AuCl}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, wie auch anderer Goldpräparate (*Auro-natriumcyanid*, *kolloidales Gold*) im tierischen Organismus bei intravenöser Injektion. Die an Kaninchen, Hunden, Katzen gemachten Versuche, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen, daß die betreffenden Stoffe Capillargifte sind und in einer gewissen Konzentration die kontraktilen Elemente der Capillaren im ganzen Körper zur völligen Erschlaffung bringen. In derselben

Konzentration beeinflussen sie außerdem das nervöse Zentralorgan, während sie in etwas geringeren Dosen typische Nausea und Erbrechen bewirken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 370—402. 7/5. Straßburg. Lab. f. exp. Pharm.) RONA.

Friedrich Wohlwill, Über die Wirkungen der Metalle der Nickelgruppe. Vf. untersuchte, ob und wie weit die bei Anwendung der citronensauren Doppelverbb. von Nickel, Kobalt und Mangan beobachteten Wrkgg. auf das Zentralnervensystem direkt von dem Metall selbst oder von der Citronensäure, oder indirekt von den Veränderungen der Zirkulation abhängig sind. Wie Vorvers. ergaben, ist das neutrale Natriumcitrat für den Frosch ein ziemlich starkes Gift (tödliche Dosis 0,02 g Citronensäure auf 50 g Frosch), dagegen erwies es sich am Säugetier sowohl bei subcutaner, als bei intravenöser Injektion als vollkommen indifferent. Die Verss. mit citronensauren Verbb. der erwähnten Metalle (angewendet wurden Legg. mit 5,12% Nickel, 5,06% Kobalt, 7,48% Mangan u. besw. 20,56%, 16,05%, 33,34% Citronensäure) zeigten bei Fröschen nach subcutaner Applikation (mit Dosen unterhalb der für Citronensäure wirksamen Grenzen) keine krankhaften Erregungen, hingegen oft eine Capillarhyperämie in der Magen-Darmschleimhaut. Das hauptsächlichste Vergiftungsbild ist eine rein primäre, zentrale Lähmung. Bei Kaninchen und Hunden war die Wrkg. der drei Metallsalze wie die des Eisens (in Form des weinsauren Natriumdoppelsalzes gegeben) identisch und besteht darin, daß sie stets eine Capillarhyperämie des Magendarmtrakts hervorrufen. Zu betonen ist die fast absolute Identität der Vergiftungserscheinungen mit denen durch Arsenik; nur sind die Metalle der Eisengruppe vom Magendarmkanal aus nicht resorbierbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 403—9. 7/5. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmakol.) RONA.

Oswald Loeb, Die Jodoerteilung nach Einfuhr verschiedener Jodverbindungen. Vf. beschäftigt sich in der vorliegenden Arbeit mit der Verteilung des Jodkaliums, wie auch mit der anderer Jodverbb. (Jodoform, Äthyljodid, Jodanilin) im tierischen Organismus (vgl. auch Biochem. Zentralblatt 3. 307; C. 1907. I. 1276). Was das Jodkalium betrifft, so zeigen die Verss. an Kaninchen wie an Hunden übereinstimmend, daß eine mehrmalige Fütterung von KJ keinen Einfluß auf die Verteilung desselben hat, ebenso ist die Art der Verabreichung ohne Belang. Die Unters. der einzelnen Organe auf den Jodgehalt (nach dem Verf. von BAUMANN-ANTEN) ergab im allgemeinen, daß Gehirn, Rückenmark, Fett und Knochen jodfrei waren; der Muskel zeigt einen geringen Gehalt, dann folgen Leber, Niere, Speicheldrüse, Lunge, Magen, dann das Blut, die Haut und die Schilddrüse. Die Verteilung des KJ auf die einzelnen Organe ist eine konstante. Bei der akuten Verteilung wurde der Gehalt der Aorta ungefähr dem der Leber, der der Milchdrüse dem der Speicheldrüse gleich gefunden. Eiter kann mehr Jod enthalten als das Blut. Was eventuelle Joddepots außer der Schilddrüse anlangt, so zeigen die Verss., daß es bei Kaninchen zu keiner wesentlichen Jodretention kommt, beim Hunde bleiben hingegen im Blute ganz geringe Mengen Jod zurück, die nicht in A. übergehen. Es läßt sich vermuten, daß hier eine Eiweißverb. vorliegt. Hinsichtlich der Verteilung des Jodoforms, Jodanilins und Jodäthyls ergab sich, daß das Jod in allen 3 Verbb. lipotrop geworden ist. Die im Vergleich zum KJ vorhandenen Unterschiede hängen offenbar mit der Ausscheidung zusammen. Beim Jodoform ist der Gehalt der Speicheldrüse an J auffallend hoch, der des Blutes relativ gering. Bei der Verteilung des Jodäthyls ist die Lunge stark bevorzugt, beim Jodanilin zeigt dieses Organ einen relativ geringen Gehalt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 320—32. 7/5. Bern. Inst. f. med. Chemie u. Pharmakol. der Univ.) RONA.

L. Lewin, *Über das Verhalten von Mesityloxyd und Phoron im Tierkörper im Vergleiche zum Aceton*. Subcutane Einführung von 0,4 g *Mesityloxyd* an mittelgroßen Kaninchen verursacht neben vorübergehender narkotischer Wrkg. einen weichen, unangenehm und durchdringend riechenden Kot. Auch bei subcutaner Injektion von *Phoron* ist eine Darmreizung und Kotentleerung zu beobachten. Bei Fröschchen wirken beide Substanzen die Reflexerregbarkeit herabsetzend. Ein Teil des *Mesityloxyds* verläßt den Körper nach seiner subcutanen Einspritzung unverändert durch die Lungen, ein anderer Teil wird auf die freie Fläche der Darm-schleimhaut abgeschieden. Der widerliche, durchdringende Geruch nach Vergiftung mit *Mesityloxyd* ist auf die B. schwefelhaltiger Verbb., geschwefelter Ketone, zurückzuführen. Der unangenehme Geruch des Duplodithioacetons (WILLGERODT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2467) ist demjenigen ähnlich, den die Tiere nach Beibringung von *Mesityloxyd* in der Ausatemungsluft und in den Se- und Exkreten erkennen lassen. Die stark riechenden Harnе der Kaninchen, die nach subcutaner Einführung mit *Mesityloxyd* die Piperonal- H_2SO_4 -Rk. geben, wurden destilliert, das Destillat mit Ä. geschüttelt und aus dem äth. Rückstand in geringen Mengen eine gelbliche, nicht fest werdende, schwefelhaltige Substanz gewonnen. Auch mit totem Eiweiß, z. B. beim Verrühren von zerhacktem Fleisch mit 1–2 Tropfen *Mesityloxyd*, tritt nach 1–1½ Stdn. der eigentümliche Geruch des geschwefelten Ketons auf. — Diese geschwefelten Ketone scheinen auch die Ursache der reichlichen Abführwrkg. der genannten Stoffe bei subcutaner Einführung zu sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 346–56. 7/5. Berlin. Pharmakol. Lab. v. L. LEWIN.)

RONA.

Hermann Hildebrandt, *Über das pharmakologische Verhalten von Oxybensyltanninen*. Bei der physiologischen Unters. der Kondensationsprodd. aus Phenolen, Formaldehyd und Tannin zeigte es sich, daß alle diejenigen Prodd., deren Phenolrest ein oder mehr verdeckte Hydroxyle enthalten, wie die Derivate des Guajacols, Eugenols, Nerolins, Kotoins, Anisols, Phenetols, Pyrogalloldimethyläthers, Resorcindiäthyläthers nicht nur keine adstringierende Wrkg. entfalten, sondern im Gegenteil reizend auf den Darmkanal wirken. Der Geschmack dieser Prodd. mit der Oxyalkylgruppe macht sich durch ein unangenehmes Brennen bemerkbar. — In der Tanninreihe war ein direkter Vergleich des Guajacolderivates mit dem Kresolderivat durchführbar; letzteres war auch nicht völlig geschmacklos, doch war seine lokale Reizwrkg. bei weitem nicht so beträchtlich als bei ersterem. Immerhin war auch die adstringierende Wrkg. auf den Darmkanal keine so vollkommene wie bei dem Thymolderivate. Diesem stand hinsichtlich der Darmwrkg. auch das isomere Caracolderivat nach, bei welchem eine Vertauschung der CH_3 - u. C_2H_5 -Gruppe stattgefunden hat. — Ersetzt man in der Thymoltanninverb. die einzige reaktionsfähige Stelle im Molekül des Tymols durch Brom, so geht die adstringierende Wrkg. verloren; das Freibleiben der o-Stellung zum OH ist daher für das Zustandekommen der adstringierenden Wrkg. unerlässlich. — Die adstringierende Wrkg. ist nur bei denjenigen Derivaten erhalten, die außer der OH-Gruppe keine weiteren Gruppen am Kerne tragen, oder aber an gewissen Stellen reine Alkylgruppen. Die Derivate mit α - u. β -Naphthol zeigen die adstringierende Wrkg. in abgeschwächtem Maße entsprechend dem Verhalten der analogen Derivate des Piperidins. Außerdem wird die Intensität der adstringierenden Wrkg. abgeschwächt durch den Eintritt einer Carboxylgruppe an den Benzolkern. — Verbb., die ein durch Säurereste verestertes OH enthalten, wie Acetyl-, Benzoyl-, Thymyl-, Acetylen-Tannin, zeigen unveränderte adstringierende Wrkg. infolge Elimination dieser Reste durch Verseifung im alkal. Darne. Keine sichere adstringierende Wrkg. zeigt das Dibrombenszolderivat des Tannins. — Die Oxybensyltannine sind in kohlensaures Alkali enthaltendem W. zu 1%, und mehr gut l. und werden durch Mineralsäuren aus der Lsg. gefällt.

Verreibt man gleiche Mengen Thymoltanninverb. und kohlensaures Natrium im Mörser und fügt W. zu, so erhält man eine Lag., die bei 0,5% beständig ist, nicht fault, vielmehr deutlich fäulniswidrig ist. — In die allgemeine Zirkulation tritt von der innerlich gegebenen Thymoltanninverb. höchstens ein kleiner Anteil. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 410—15. 7/5. Halle a/S. Pharm. Inst.) BOWA.

M. Cloetta, Über die Kumulativwirkung der Digitalis. Die Tierverss. über die Kumulativwrkg. des krystallisierten Digitoxins und Digalens (vgl. nachstehendes Referat) brachten den Vf. zu der Annahme, daß sich der Unterschied der Wrkg. beider Präparate nicht durch die Abbauprodd., die für beide die gleichen sind, erklären lassen, sondern durch die Verschiedenheit der Mol.-Geww. Das krystallisierte Digitoxin hat ein Mol.-Gew. von 488, das amorphe von 274. Die KILLIANISCHE Formel für Digitoxin lautet: $C_{42}H_{64}O_{10} + 5H_2O$, Mol.-Gew. 542; das amorphe Digitoxin entspricht ziemlich genau dem halben Mol.-Gew. nach KILLIANIS Formel. Durch Siedepunktestest. stellte Vf. für das erstere im Mittel ein Mol.-Gew. von 552, für das amorphe Präparat 280 fest. Dem Digalen käme dann die Formel $C_{42}H_{64}O_8$ zu. Es gelang, durch Überführung des krystallisierten in das amorphe Digitoxin das Mol.-Gew. auf die Hälfte zu vermindern. — Tierverss. stellten aber fest, daß die Größe des Mol.-Gew. für den Eintritt der Kumulation nicht maßgebend sei. Wahrscheinlich wird letztere begünstigt durch eine mit dem Vorgang der Krystallisation verbundene Konstitutionsänderung.

Vf. kommt zu dem Schlusse, daß das Digalen das Digitoxin in dem Zustande darstellt, wie es in den frischen Blättern sich findet, und daß die Kumulativwrkg. keine notwendige Eigentümlichkeit der Digitalis ist, sonst müßte das Digalen sie auch aufweisen; vielmehr ist ihr Auftreten an bestimmte Umstände und Veränderungen der Blätter gebunden.

Das „*Digitaline chloroformique*“ des französischen Code erwies sich als ein unreines Präparat mit ca. 50% Digitoxingehalt und reichlichen Saponinkörpern; dagegen stellt das „*Digitaline cristallise française*“ eine reine Substanz vor. Sie zeigte bei gleicher Dosierung genau die gleiche Kumulativwrkg. wie das krystallisierte Digitoxin. Dies spricht gegen die in Frankreich verbreitete Meinung, als ob das SCHMIDEBERGISCHE Digitoxin giftiger sei als das französische. (Münch. med. Wehschr. 53. 2281—83. 20/11. 1906. Zürich. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

H. Killiani, Über Digitoxin und Digalen. CLOETTA (Münch. med. Wehschr. 51. 1466) hatte in seiner Mitteilung über Digalen (*Digitoxinum solubile*) angegeben, daß es ihm gelungen sei, aus Digitalisblättern einen weißen, amorphen Körper in sehr geringer Menge zu isolieren, der seiner chem. Zus. nach völlig identisch mit dem krystall. Digitoxin ist. Der Elementaranalyse zufolge muß diese Verb. Digitoxin sein, die sich neben anderen physikalischen Erscheinungen hauptsächlich durch ihre ungleich größere Wasserlöslichkeit gegenüber dem krystall. Digitoxin unterscheidet. Bei der Höhe des Mol.-Gew. $C_{42}H_{64}O_{10}$, wäre es denkbar, daß es sich um eine kolloidale Modifikation handeln könnte. Würde 0,01 g krystall. u. amorph. Digitoxin unter Erwärmen in einer Mischung von 1 ccm A., 2 ccm Glycerin u. 3 ccm W. gel., so scheidet sich das krystall. Digitoxin schon nach 30 Minuten wieder aus, während die andere Lag. klar bleibt. Bei Diffusionsverss. hat CLOETTA ferner gefunden, daß der amorphe Körper die Diffusionsfähigkeit des krystallisierten ganz bedeutend erhöht. Da nun die Reizerscheinungen des krystallisierten Digitoxins, wie auch der langsame Eintritt der Wrkg. mit der schweren Diffusionsfähigkeit zusammenhängen können, so ist bei dem amorphen Digitoxin eine bedeutende Reduktion dieser beiden Erscheinungen zu erwarten, was CLOETTA durch Verss. bestätigt fand. Als Digalen kommt demnach eine wss., mit 25% Glycerin

versetzte Lsg. des amorphen Digitoxins in den Handel. — Nach CLOETTA ist ferner die Digitaliswrkg. gleich zu setzen der Digitoxinwrkg.

Vf. wendet sich gegen diese u. im vorst. Ref. von CLOETTA angeführten Angaben. Er berichtigt zunächst den von CLOETTA angeführten elementaranalytischen Befund; er habe im Digitoxin, das bei 105° getrocknet, also wasserfrei war, 62,06%, C gefunden. Nach seinen Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2454; 32. 2196; C. 98. II. 1133; 99. II. 667) lag schon für CLOETTA kein Recht mehr vor, eine Formel mit C_{30} anzunehmen. — Ferner ist es nicht zutreffend, daß die Digitaliswrkg. gleich zu setzen sei der Digitoxinwrkg. (Arch. der Pharm. 237. 458. 466; C. 99. II. 668. 669). — Der von CLOETTA *Digalen* genannte weiße amorphe Körper kann nicht mit dem krystall. Digitoxin identisch sein. Die für diese Behauptungen angeführten Gründe sind unzureichend. Nach Vf. liegt bisher auch nicht der geringste experimentelle Beweis vor, daß Digitoxin u. Digalen die gleichen Abbauprodd. liefern. Molekulargewichtsbest. ergeben bei so hochmolekularen Subst. durchweg „höchst fragwürdige Werte“. (Arch. der Pharm. 237. 446 u. l. c.). So z. B. fand FROMM für krystallis. Digitoxin in Eg. I. 529, II. 853 (ber. f. $C_{30}H_{48}O_{11}$ = 638), für Digitalin. verum z. B. 1123 (ber. für die aus den Spaltungsprodd. abgeleitete Formel: $C_{30}H_{48}O_{14}$; Mol.-Gew. 700). Die CLOETTAschen Best. des Mol.-Gew. sind daher wertlos; insbesondere ist auch die Anwendung des Chlf. als Lösungsmittel bedenklich, weil Chlf. nach Vfs. Beobachtungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1559) zu molekularer Anlagerung an derartige Stoffe geneigt ist. — Die Behauptung CLOETTAs, daß die Molekulargröße des Digitoxins durch dessen Überführung in den amorphen Zustand auf die Hälfte herabsinken könne, wird vom Vf. ebenfalls bestritten, ebenso diejenige, welche die Kumulativwrkg. als keine notwendige Eigentümlichkeit der Digitalis aufstellt.

CLOETTA sollte vor allem beweisen, daß sein Digalen (die feste, amorphe Subst., vor ihrer Auflsg. in Glycerinwasser) eine einheitliche, chemische Verb. ist. Vf. hält dies für ausgeschlossen. Das Digalen wird nichts anderes sein, als ein hochprozentiges Digitalein. (Münch. med. Wchschr. 54. 886—87. 30/4. Freiburg i. Br. Med. Abtlg. d. chem. Lab. der Univ.)

PROSKAUER.

C.-J. Salomonsen u. G. Dreyer, *Über das Gesetz der hämolytischen Wirkung der Becquerel-Strahlen*. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1543; C. 1904. II. 464.) Vf. zeigen, daß die eine gewisse Zeit den BECQUEREL-Strahlen ausgesetzten roten Blutkörperchen in der Weise zersetzt werden, daß in der Zeiteinheit die Zahl der hämolytierten Blutkörperchen in % konstant bleibt. Der Verlauf der Zerstörung läßt sich demnach mittels der Formel der monomolekularen Rkk. ausdrücken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 999—1001. [6/5.*]) ROMA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Xylander, *Versuche mit einem neuen Desinfektionsverfahren „Autanverfahren“*. Nach den vorliegenden Verss. gelingt es, in genügend kurzer Zeit aus dem Autan-gemisch (Ztschr. f. angew. Ch. 19. Nr. 33; C. 1906. II. 1135) durch Übergießen mit h. W. die für einen zu desinfizierenden Raum nötige Menge Formaldehyd und Wasserdampf zu entwickeln. Um eine Gleichwertigkeit der zu desinfizierenden Räume in bezug auf die pro cbm zur Anwendung kommende Formaldehydmenge zu schaffen, ist, im Gegensatz zu den Angaben von WESENBERG, SELTER, TOMASKIN u. HELLER (vgl. hierzu C. 1906. II. 1135; Dtsch. med. Wochenschr. 33. 226; C. 1907. I. 746), vollkommene Abdichtung derselben eine unerläßliche Forderung. Eine völlige Sättigung, bezw. Übersättigung der Luft kann zwar mit der Ver-

dampfung von 2500 ccm W. pro 60 ccm Raum (= 41,66 pro ccm) erreicht werden, zur Entw. der nachstehend näher zu erörternden nötigen Formaldehydmenge sind jedoch 3000 ccm erforderlich. Unter Berücksichtigung einer genügenden Abdichtung des Raumes und der Ganssättigung der Luft mit Wasserdampf lassen sich als Mindestmaß zur Entw. des für die Desinfektion von 1 ccm Raum erforderlichen Formaldehyds 50 g Autan festlegen. Mit der dadurch gewonnenen Formaldehydkonzentration werden innerhalb 7 Stunden an Leinwandlappen angetrocknete Diphtheriebacillen, Staphylokokken, Typhus-, Colibacillen und Milsbrandsporen (von 4 $\frac{1}{2}$ Minuten Sporenresistenz), sowie im angetrockneten Sputum und Eiter (dünne Schicht) enthaltene Tuberkelbacillen, besw. Strepto- und Staphylokokken, sofern sie frei ausliegen, sicher getötet. Keine Abtötung erfolgt dagegen, wenn die Versuchsobjekte an schwer zugänglichen Orten, wie in Taschen von Kleidern, in mehrfachen Lagen Stoff, in geschlossenen Büchern oder hinter Polstern sich befinden. — Zur Entfernung des Formaldehydgeruches aus dem desinfizierten Raume sind pro ccm 27,3 g des jeder Autanpackung beigegebenen Ammoniakentwicklers genügend.

Der Preis des Autans pro ccm Raum stellt sich auf 17,5 Pf., besw. 25 Pf. Das Verf. ist sehr einfach und auch da auszuführen, wo man — wie bei Kleiderschränken — Desinfektionsapparate nicht gut gebrauchen, oder wo letztere nicht vorhanden, schwer oder nicht zu beschaffen sind. Feuergefahr ist ausgeschlossen.

Unter den oben angegebenen Bedingungen leistet das Autanverf. gleiches, wie die bisherigen Verf. der Formaldehyddesinfektion. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 59—72. Berlin.)
PROSKAUER.

Manfred Bial, Bemerkungen und Versuche zu der Arbeit von O. Wandel: Zur Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung. Die Gründe, die von O. WANDEL (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 56. 161; C. 1907. I. 835) für seine Ansicht beibringt, wonach die durch die Tätigkeit der Lebersellen entgifteten, d. h. an Schwefel- u. Glucuronsäure gebundenen Kresolmengen in die Blutbahn, die Lebervenen, befördert würden, während die der Entgiftung entgangenen Mengen freien Kresols durch die Galle ausgeschieden würden, sind nicht stichhaltig und werden sowohl durch frühere (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 258; C. 1905. II. 689) wie durch neuere in dieser Richtung angestellte Vers. des Vf. widerlegt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 416—19. 7/5. Berlin. Spez. physiol. Abt. d. Physiol. Instituts.)
RONA.

Oskar Wandel, Zur Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung. Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit Bials. Als Erwiderung an BIAL (s. vorsteh. Ref.) bemerkt Vf., daß er den Befund an Glykuronsäure gebundenen Kresols in der Galle keineswegs leugnen, sondern das Hauptgewicht auf das Auftreten auch von freiem Kresol in der Galle in einem Fall von Vergiftung eines Hundes mit der tödlichen Dosis Lysol legen wollte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 420—21. 7/5.)
RONA.

Erwin Brand, Über die praktische Bedeutung der Reduktionsfähigkeit der Milch. RAUDNITZ führte das Zustandekommen der SCHARDINGERSchen Rk. (Ztschr. f. Untern. Nahrge- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) zum Teil auf ein originales Ferment der Milch, die Reduktase, zurück; SMIDT (Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278; Arch. f. Hyg. 58. 313; C. 1906. II. 1655) zeigte, daß die Reduktion von 3 Faktoren abhängt, zu denen ein reduzierendes Ferment, die Aldehydkatalase, u. die Tätigkeit der Bakterien zu zählen sei. Gegen diese Anschauungen wandte sich SELIGMANN (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 50. 97; 52. 161; C. 1905. II. 58; 1906. I. 772). Vf. sucht nun die Auffassung des letzteren über das Zustandekommen der SCHARDINGERSchen Rk. zu widerlegen. Die Reduktion der

- alkoh. formalinfreien u. der SCHARDINGERSchen formalinhaltigen Methylenblaulsg. sind 2 verschiedene Vorgänge. Wären beide bakteriellen Ursprungs, wie SELIGMANN behauptet, so wäre nicht der Vers. zu erklären, weshalb die Reduktion der wiederbeimpften Milch bei 70° sistiert, während sie bei der frischen Milch bei derselben Temperatur ihr Optimum hat. Das Temperaturoptimum für das Formalinmethylenblau liegt nach Vf. bei 70°, dasjenige für die Methylenblauréduktion zwischen 45–50°. Die die erstere Lsg. reduzierende Substanz einer frischen Milch wird durch Blausäure schwer geschädigt u. ebenso durch organische S. Das reduzierende Agens der gekochten u. wiederbeimpften Milch dagegen hat sein Optimum bei 55°, wird bei 80° u. darüber in seiner Wrkg. gehemmt u. ist von der Blausäure, sowie den organischen SS. in weit höherem Grade unabhängig. Es sind also 2 verschiedene Substanzen im Spiele: 1. die Bakterien, bzw. ihre Spaltungsprodd., und 2. eine Substanz, die thermolabil ist, durch Blausäure sofort vernichtet wird, vom Säuregrade stark abhängig ist und ihr Wachstums optimum bei 70° hat — „aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ferment, das originäre Milchferment, von SMIDT Aldehydkatalase genannt.“ Die Reduktion der frischen Milch entsteht einmal durch dieses Ferment u. dann aus der bakteriellen Reduktion. Die Reduktion der Milch bei 70° dagegen ist reine Fermentwrkg. Vf. hat bei der großen Anzahl seiner Verss. nur eine gekochte und wiederbeimpfte Milch gefunden, die bei 70°, jedoch unter Gerinnung, Reduktion von Formalinmethylenblau zeigte. Er läßt nur diejenige Rk. als positiv gelten, bei der unter vollständigster Entfärbung nicht die geringste Gerinnung auftritt.

Das katalytische Ferment wird beim Erhitzen bis zu 80° zerstört. Erst das Ausbleiben der vom Vf. angegebenen Modifikation der SCHARDINGERSchen Rk. bei 70° ist ein untrügliches Zeichen für eine stattgehabte Erhitzung; diese Rk. kann nämlich bei der von SCHARDINGER angegebenen Temperatur auch bei einer gekochten und wiederbeimpften Milch auftreten. „Das Ferment ist von seiner Konzentration abhängig“ und wird in seiner Lebens-, resp. Reduktionsfähigkeit durch längeres Stehen beeinträchtigt. Je älter die Milch, desto mehr ist die Reduktion mit SCHARDINGERS Reagens bei 70° verzögert. Bei der 50°-Rk. ist dies umgekehrt. Tritt bei einer Milch die Reduktion nicht in kurzer Zeit ein (die 70°-Rk. geht sehr schnell vor sich), so ist die Milch entweder nicht frisch, oder sie ist verd., bzw. von Natur aus fermentarm. Hat man eine untrüglich frische Milch vor sich, dann kann man aus dem Vergleich mit der Reduktionszeit dieser ein untrügliches Urteil über die Qualitäten anderer gleichzeitig geprüfter Milchehen schließen.

Das Ferment ist in irgendeiner Weise an den Rahm gebunden. Eine entrahmte Milch gibt die 70° Rk., allerdings stark verzögert.

Die Prüfung der Milch hat also unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte zu geschehen: 1. Das Reagens besteht aus 5 ccm (40%, ig. Lsg.) von Formaldehyd, 5 ccm konz. alkoh. Lsg. von Methylenblau (med. pur.), 190 ccm dest. W. Die Mischung ist haltbar. — 2. 10 ccm Milch werden mit 0,5 ccm des Reagens versetzt. — 3. Die Rk. ist bei 68–70° anzusetzen. — 4. Die durch das Methylenblau gefärbte Milch muß innerhalb einer Zeit von ca. 6 Minuten eine absol. rein weiße Färbung annehmen. (Bloßes Ablassen ist nicht zu berücksichtigen.) — 5. Tritt Gerinnung während der Rk. ein, so ist dieselbe nicht verwertbar. — 6. Eine zweite Probe einer Milch mit positiver Rk., kurz aufgekocht u. nachher mit dem Reagens versetzt, darf sich nicht entfärben. (Münch. med. Wchschr. 54. 821–23. Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therapie. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

M. Siegfeld, Der Einfluß der Verfütterung von Rübenblättern und Rübenköpfen auf die Zusammensetzung des Butterfettes. Die Milch von 3 Herden aus der Nähe von Hameln wurde vor, während und nach der Verfütterung von Rübenblättern

und -köpfen wöchentlich im Laboratorium verbuttert und das filtrierte Butterfett untersucht. Aus den gewonnenen Daten erhellt, daß die REICHERT-MEISSLsche Zahl (RMZ.) bei Rübenblattfütterung durchgängig sehr hoch war; die Steigerung war jedoch, da schon vorher hohe Zahlen vorhanden waren, nicht so groß, wie nach anderen Beobachtungen zu erwarten war. Die RMZ. erniedrigte sich unmittelbar nach dem Aufhören der Rübenblattfütterung stark, um später wieder anzusteigen. Gans unverhältnismäßig stärker wie die RMZ. wurde die POLENSKESche Zahl (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 20. 545; C. 1904. I. 906) erhöht; auch die nach POLENSKE höchst zulässigen Zahlen wurden ganz bedeutend überschritten. Die Erniedrigung der POLENSKESchen Zahl nach Beendigung der Rübenblattfütterung erfolgte langsamer als die der RMZ. Bezüglich der Bedeutung dieser Beobachtungen für die *Beurteilung der Butter* s. nachst. Ref. Die Jodzahlen sämtlicher Rübenbutterfette waren sehr niedrig; aus dem ungemein niedrigen Gehalt an Ölsäure erklärt sich auch die Härte der bei Rübenfütterung gewonnenen Butter. Das ebenfalls ungewöhnlich niedrige Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren (im Minimum 243,1) läßt sich, wie Vf. näher darlegt, aus dem niedrigen Ölsäuregehalt allein nicht erklären, da sich, vorausgesetzt, daß an ungesättigten SS. nur Ölsäure vorhanden ist, für die festen nichtflüchtigen SS. ein sehr niedriges mittleres Mol.-Gew. berechnet (bis zu 224,7). Die nichtflüchtigen Fettsäuren des Butterfettes können daher nicht nur aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure bestehen, sondern müssen auch erhebliche Mengen von gesättigten oder auch ungesättigten SS. niedrigeren Mol.-Gew. einschließen. In geringerem Maße gilt dies auch für Butterfette mit hohem mittleren Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren. Die Zus. der Butterfette ist daher auch in bezug auf die nichtflüchtigen Fettsäuren verwickelter, als man bisher annahm. Dem hohen Gehalt an flüchtigen SS. und dem niedrigen mittleren Mol.-Gew. der nichtflüchtigen SS. entsprechend waren auch die V.ZZ. der Rübenbutterfette außergewöhnlich hoch. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 13. 513—24. 1/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

M. Siegfeld, *Die Polenskesche Zahl*. Auf Grund des Materials, das durch die Arbeiten von HESSE, HARRIS, RIDEAL u. HARRISON, LÜHRIG und die Unters. des Vf. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 155; 2. 145; C. 1906. I. 1436; 1906. I. 1763; vgl. auch vorst. Ref.) geliefert wurde, gelangt Vf. zu der Folgerung, daß die POLENSKESchen Zahlen der verschiedenen Butterarten für jede Einheit der RMZ. innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, und daß man häufig recht erhebliche Mengen Cocosfett zusetzen könnte, um die niedrigsten Werte auf die höchsten zu bringen. Von einem sicheren Nachweis geringer Mengen Cocosfett in Butter oder von einer auch nur annähernd quantitativen Best. eines Zusatzes auf Grund der POLENSKESchen Zahl kann daher keine Rede sein. Der Beweis für die Ggw. von Pflanzenfett wird auch bei hohen POLENSKESchen Zahlen stets durch die Phytosterinacetatprobe zu erbringen sein. Trotzdem behält die POLENSKESche Zahl, in der richtigen Weise angewandt, ihren Wert als Hilfsmittel für die *Beurteilung der Butter*. (Chem.-Ztg. 31. 511—13. 18/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

P. Buttenberg, *Der Wassergehalt der Margarine*. Von 412 im Jahre 1906 eingelieferten Margarineproben wurden 148 gewichtsanalytisch auf ihren Gehalt an W. untersucht; er lag zwischen 8,80 und 19,95%, 43 Proben enthielten über 16%, das Mittel aller Proben betrug 14,9%. Bei den übrigen 264 Proben wurde der Gehalt an W. annähernd mittels Zentrifuge ermittelt. Es ist gegen früher ein Ansteigen des Gehaltes der Margarine an W. zu bemerken, u. es empfiehlt sich deshalb, die Frage nach dem zulässigen Höchstgehalt daran gesetzlich zu regeln, etwa durch Ausdehnung der Bestst. bezüglich des Gehaltes der Butter an W. u. Fett auf Margarine.

Diesen Anforderungen nachzukommen, dürfte den meist aufs beste eingerichteten Fabriken nicht schwer fallen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 542 bis 544. 1/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) RÜHLE.

Carlo Mensio, *Über die Menge von Schwefligsäureanhydrid, die sich in den Weinen Norditaliens findet.* In Italien dürfen Weine gesetzlich nicht mehr als 200 mg Gesamt-, bezw. 20 mg freies SO_2 im l enthalten. Vf. hat 25 verschiedene echte Weine Norditaliens auf ihren Gehalt an freiem und gebundenem SO_2 untersucht, wobei die offiziellen Methoden (vergl. Annali di Agricoltura 1905. Nr. 236, S. 33) benutzt wurden. Nach diesen wird der Wein mit sirupöser Phosphorsäure, wobei die gesamte schweflige S., und dann ohne H_2PO_4 destilliert, wobei die freie schweflige S. erhalten wird. Die Destillate werden in $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsgg. aufgefangen und mit $\frac{1}{100}$ -n. Natriumhyposulfitlsgg. titriert. Bei den Bestst. in der angegebenen Weise (über den Wert dieser offiziellen Bestimmungsmethoden von freiem SO_2 , vgl. VETTERE, Giorn. Farm. Chim. 56. 145; C. 1907. I. 1640. Der Ref.) wurde gefunden, daß die schweflige S. in den Weinen zumeist in freiem Zustande u. nur zum kleinen Teile gebunden vorhanden ist. Die Gesamtmenge an SO_2 schwankte zwischen 0,0026—0,0746, die freie schweflige S. zwischen 0,0016—0,0685 und die gebundene zwischen 0,0003—0,0092 g pro l. Während die Rotweine im allgemeinen 4—6 mg gesamtschweflige S. im l enthielten, wiesen die Weißweine mehr SO_2 auf, oft sogar weit über die gesetzlichen Grenzen. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 941—44. Asti. K. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Otto Krug, *Einige weitere Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine.* Vf. hat zur Ergänzung seiner früheren Unters. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 417; C. 1905. II. 1393) in 46 Naturweinen des Jahres 1905 den Gehalt an Mineralstoffen und Alkalien bestimmt. Der Natrongehalt dieser Weine schwankte zwischen 0,1 und 4,5 mg in 100 ccm Wein, oder in % der Mineralstoffe zwischen 0,03 und 2,45%; in 65% der Fälle betrug er unter 1% der letzteren. Die bereits aus den früheren Unters. gezogene Folgerung, daß ein Wein, der bei n. Cl-Gehalt einen 10 mg in 100 ccm Wein übersteigenden Gehalt an Natron besitzt, als verfälscht zu beanstanden sei, erscheint somit durch diese neuen Unters. durchaus bestätigt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 544—47. 1/5. Speyer. Unters.-Anst.) RÜHLE.

G. Warcollier, *Die Sucrase in den Apfelmosten und Apfelweinen.* Im Apfelmost ist keine Sucrase (Invertase) vorhanden. Die an Saccharose reichen Moste gären ebenso rasch, wie an diesen arme. Die Inversion der Saccharose im Apfelwein wird stets von der Hefeinvertase herbeigeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 987—90. [6/5*].) ROMA.

A. Behre, *Die Verwendung von Bindemitteln bei der Wurstfabrikation.* Ein Zusatz von Mehl zu Dauerwurst ist als Verfälschung zu betrachten, da er unnötig ist und nur die Zersetzbarkeit der Wurstmasse erhöht; dagegen wird ein solcher im Fleischergewerbe bei der Herst. von Brüh- u. Rostbratwürsten als zur Erhöhung der Bindekraft des Fleisches unbedingt notwendig angesehen u. ist daraufhin an verschiedenen Orten bis zu 2% zugelassen.

Da nun solche Bindemittel, neben Mehl auch Eiweiß, ermöglichen sollen, der Wurst einen höheren Gehalt an W. einsuverleiben, als ohne ihre Verwendung ausführbar wäre, so hat Vf. bei Nachprüfung früherer Versuche von VON RAUMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 335; C. 1906. I. 1449) durch eigene

Verss. abweichend von diesem festgestellt, daß die Bindemittel auf die Aufnahmefähigkeit von Wurst für W. ohne besonderen Einfluß sind, diese dagegen viel mehr von der Art und dem Wassergehalt des Fleisches, der Fabrikation etc. abhängig ist.

Dagegen ist ein Zusatz von Bindemitteln zur Wiedergewinnung der Bindekraft vorteilhaft, wenn zur Herst. der Wurstmasse minderwertiges Fleisch geringer Bindekraft und Fleischabfälle verwendet worden waren. Aus diesem Grunde gelangt auch Vf., wie VON RAUMER (a. a. O.), zur Verurteilung des Zusatzes von Bindemitteln zu Wurst. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 13. 525—33. 1/5. [Februar.] Chemnitz. Chem. Untera.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

A. Kiekton, *Über die Wirkung einiger sogenannter Konservierungsmittel auf Hackfleisch*. Frisch vorbereitetes Hackfleisch wird beim Liegen durch Verfärbung schnell unansehnlich; um dies zu verhindern, werden dem Fleische Hacksalze zugesetzt. Eine konservierende Wrkg. dürfte hierdurch erst in zweiter Linie berücksichtigt sein. Seitdem auf Grund des Fleischbeschaugesetzes vom 3/6. 1900 ein Zusatz von SO_2 und deren Salzen, sowie von einigen anderen Konservierungsmitteln verboten ist, werden Hacksalze benutzt, die aus wechselnden Mischungen von Na-Phosphat u. -Benzolat und von Al-Verbb. (Acetat u. Alaun) neben NaCl , KNO_3 , Na-Acetate und -Sulfate bestehen. Sehr selten ist ein Gehalt an freier Benzoesäure u. Borsäure, sowie an Na-Sulfit in geringer Menge. Vf. bezweckt, durch seine Verss. die Einw. dieser nicht verbotenen Hacksalze auf Hackfleisch kennen zu lernen.

Zu dem Zwecke wurden je 100 g Hackfleisch mit verschiedenen bis zu 1% (NaCl bis 2%) ansteigenden Mengen dieser Salze, sowie mit Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, Borax, Na_2CO_3 und drei Hacksalzgemischen auch bis zu 1% versetzt und deren Wrkg. bei Zimmertemperatur in bezug auf die Verfärbung u. auf das Eintreten der Zers. beobachtet. Die Verss. wurden mit wenigen Ausnahmen nur über je drei Tage ausgedehnt, da eine längere Dauer für praktische Zwecke nicht in Frage kommt; sie ergaben, daß Benzoe- u. Salicylsäure die Verfärbung schnell herbeiführen, dagegen die Zers. aufhalten; Borsäure, Alaun, KNO_3 u. NaCl können die Verfärbung nicht verhindern, wirken aber konservierend. Na_2SO_4 erhält und verstärkt die rote Farbe des Fleisches am ersten Tage und konserviert schwach; ähnlich verhalten sich Borax und Na_2CO_3 , nur hat letzteres keine konservierende Wrkg.

Na-Benzolat, -Salicylat, -Acetat und -Phosphat, Al-Acetate und die drei Hacksalzgemische erhalten und verstärken die rote Farbe des Fleisches außen und innen und zeigen eine, zum Teil nur geringe, konservierende Wrkg. Die stärkste rötende Wrkg. übt Na-Sulfit aus, wie schon durch Verss. von RUBNER (Hygien. Rdsch. 13. 329), GÄRTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 4. 241), LANGE (Arch. f. Hyg. 40. 143), STROSCHE (Arch. f. Hyg. 40. 291) und durch bereits früher im Hygienischen Institute zu Hamburg angeführte Verss. (Jahresbericht 1897) bekannt geworden ist. Weitere diesbezügliche Arbeiten wurden von JANKE (Chem.-Ztg. 26. 794), POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 17. 568), sowie von BEHRE und SEGIN (Ztschr. f. Unters. Nahrge. u. Genußmittel 12. 461; C. 1906. II. 1688) geliefert.

Wird im Beginne der Zers. befindlichem, bereits mißfarbig gewordenem Hackfleisch von fadern Gerüche 1% Na-Sulfit zugesetzt, so verschwindet der Geruch, und das Fleisch nimmt fast wieder seine ursprüngliche rote Farbe an. Ebenso verhalten sich die übrigen Hacksalze. Es ist somit möglich, bereits mehr oder weniger verdorbenes Hackfleisch durch Zusetzen solcher Salze an Stelle frischen Fleisches oder vermengt mit solchem wieder in den Verkehr zu bringen.

Nach alledem hält Vf. jeden Zusatz eines solchen Hacksalzes für eine Ver-

fälschung des Hackfleisches, da diesem hierdurch der Anschein einer besseren Beschaffenheit gegeben oder eine schon eingetretene Verschlechterung verdeckt wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 534—42. 1/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) RÜHLE.

Carl Brebeck, Über kupferhaltige Gemüsekonserven und die Bestimmung des Kupfers. Der Zusatz von Cu-Salzen zu Gemüsekonserven wird verschieden beurteilt; während er in einigen Staaten (Frankreich) erlaubt ist, werden ihm in anderen gewisse Grenzen gesteckt (in Italien bis 100 mg, in Österreich bis 55 mg Cu in 1 kg). In Deutschland ist die Verwendung Cu-haltiger Farben zur Herst. von Nahrungsmitteln reichsgesetzlich verboten. Gekupferte Gemüsekonserven dürften demnach nicht feilgehalten werden, doch werden z. B. in Baden 30 mg Cu in 1 kg „Konserven“ zugelassen; aus der dort hierüber erlassenen Verordnung geht aber nicht hervor, ob die Einbettungsfll. als zur Konservenmasse gehörig betrachtet wird oder nicht, was von wesentlicher Bedeutung ist; es ist aber anzunehmen, daß der Cu-Gehalt auf die von der Fl. befreite Konserve zu beziehen ist.

Zur Best. des Cu trocknet Vf. die bereits oberflächlich abgetrockneten Konserven in einer PETRISCHEN Schale, deren Boden von einem quantitativen Filter genau bedeckt wird, um das Anhaften der getrockneten M. am Glase zu vermeiden. Dann wird in einem Porzellantiegel, wenn nötig, nach Zerkleinerung der M. vorsichtig verascht, mit W. und HCl aufgenommen und filtriert; noch vorhandene Kohle wird völlig verascht, die Asche mit HCl erwärmt und die filtrierte Lag. mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die Gesamtlag. wird eingedampft, wieder mit W. u. HCl gelöst und heiß mit NH_3 im Überschuß versetzt. Die bei Ggw. von Cu blaue Lag. wird quantitativ in eine gewogene Pt-Schale filtriert, eingeeengt, mit HCl angesäuert und durch chemisch reines Zn das Cu ausgefällt. Es scheidet sich sämtliches Cu sehr rasch, namentlich in der Wärme, als fester, hellroter Belag auf der Pt-Schale ab. Nach dem Waschen mit W. und Entfernen dieses durch A. wird bei 100 bis 105° getrocknet und gewogen. Vf. hat bei Verwendung von Cd zum Ausfällen des Cu, die CLASSEN (Quantitative Analyse, 3. Auflage, 1885) angibt, nicht so befriedigende Ergebnisse erhalten, wie bei Verwendung von Zn. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 548—52. 1/5. Baden-Baden.) RÜHLE.

Rich. Krzizan, Beitrag zur Beurteilung von Paprika. Vf. hat durch flüchtige Extraktion fein gepulverten Paprikas mit A. von 95 Volumen-% festgestellt, daß es möglich ist, diesem den den scharfen Geschmack bedingenden Stoff zu entziehen, ohne gleichzeitig dessen Geruch und Farbe wesentlich zu verändern. Zu dem Zwecke wurde einwandfreier Paprika von sehr scharfem Geschmacke in einem mit einem Papierfilter oder mit einem durchlochtem Pt-Conus versehenen Trichter eingestampft und mit A. übergossen; sobald dieser abtropfen begann, wurde abgesaugt und frischer A. aufgegossen. Dies wurde, je nach der verwendeten Sorte Paprika, 4—8mal wiederholt und in allen Fällen danach gestrebt, ein Endprod. zu erhalten, das lufttrocken die gleiche ziegelrote Farbe besaß wie eine aus dem Handel bezogene Probe Paprika von abnorm mildem Geschmacke, aber hinsichtlich Geruch und Farbe durchaus normaler Beschaffenheit. Trotzdem war der Verdacht, daß in diesem Falle ein extrahiertes Prod. vorgelegen habe, berechtigt, wie auch Vf. durch den Ausfall seiner Verss. bestätigen konnte.

In Anbetracht der Tatsache, daß es nicht möglich ist, auf Grund der äußerlich erkennbaren Eigenschaften eine solche Extraktion nachzuweisen, war es wünschenswert, die Menge des A.-Extraktes in solchem seiner Schärfe beraubten Paprika kennen zu lernen. Es wurden deshalb 5 Proben Paprika, wie oben angegeben, extrahiert und dann im ursprünglichen und im extrahierten Prod. der A.-Extrakt,

sowie W., Asche, Sand u. die alkoholl. Asche bestimmt. Diese Verss. zeigen, daß den hierfür gefundenen Werten eine besondere Bedeutung für die Beurteilung nicht zukommt. Was insbesondere den A.-Extrakt angeht, so findet Vf. hierfür für die reinen Proben Paprika 26,42, 31,51, 28,25, 29,52, 33,06%, u. für die flüchtig extrahierten Proben entsprechend 25,70, 24,07, 23,34, 19,19, 25,43%. Bisher werden 25%, A.-Extrakt für unverfälschten Paprika als niedrigerer Wert angesehen, eine Zahl, die bei zweien dieser Proben die Extraktion nicht erkennen lassen würde.

Für die Unters. von Paprika nach dieser Richtung hin müssen also neue Verss. gefunden werden. Vf. beabsichtigt, über weitere Verss. hierüber später zu berichten, u. betrachtet die vorliegende Mitteilung als eine vorläufige. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 161—65. 15/5. [8/5.] Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.)

RÜHLK.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niccolardot, *Über die Zusammensetzung und Analyse des Wolframs und Hübnerits*. Vf. analysiert diese beiden Mineralien in folgender Weise. In einem Silbertiegel schm. man die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge des Minerals an KOH oder NaOH, läßt erkalten, bedeckt das erstarrte Alkali mit dem pulverisierten Mineral u. dieses wiederum mit einer zweiten, gleichgroßen Menge Alkali, schm. die M. — in weniger als einer Viertelminute ist die Rk. beendet —, behandelt sie mit w. W., filtriert und oxydiert das Filtrat mit Bromwasser. Hierauf neutralisiert man die Fl. mit HNO_3 , säuert sie mit HNO_3 oder Weinsäure an, bestimmt den S durch Bariumnitrat, entfernt den Ba-Überschuß durch H_2SO_4 und überzeugt sich davon, daß der BaSO_4 -Nd. in beiden Fällen keine SiO_2 , Wolframsäure, Tantsäure oder Bleisäure enthält. Die saure Fl. dampft man alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne, um den größten Teil der SiO_2 zu entfernen, schm. diese, wenn sie gelb gefärbt ist, mit KHSO_4 und gibt die saure Lag. zur ursprünglichen Fl., die geglühte, völlig weiße SiO_2 durch HF auf einen ev. Gehalt an Blei- und Titansäure prüfend.

Die saure Fl. behandelt man mit H_2S , wodurch As, Mo, (ev. Sn), Pb und Ta, sehr selten Cu und Bi gefällt werden; die Trennung u. Best. dieser Elemente erfolgt auf übliche Weise. Das Filtrat dieses H_2S -Nd. macht man mit NH_3 alkal. u. behandelt es von neuem mit H_2S , wodurch W vollständig als Sulfowolframat gefällt wird, während die dunkelgrün gefärbte Fl. ein l. Eisensulfid enthält. Man zers. das Sulfowolframat vorsichtig durch HCl, filtriert das braune Wolframsulfid ab, wäscht es mit verd. HNO_3 , trocknet und glüht, bis die M. gelb geworden ist, u. prüft sie schließlich auf die Ggw. von SiO_2 . Das Filtrat des Sulfowolframatnd. enthält etwas Fe und den P; man trennt und bestimmt beide Elemente nach dem Verjagen des H_2S auf übliche Weise.

Der in NaOH unl. Anteil des Minerals enthält das Fe, Sn, Mn und die Gangart. Dieser Rückstand wird durch HCl leicht angegriffen; die Trennung und Bestimmung der einzelnen Bestandteile macht keine Schwierigkeiten.

Die leichte Aufschließbarkeit der beiden Minerale durch NaOH bestätigt die Konstitution derselben als Verb. der Wolframsäure mit Eisenoxydul. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 859—61. [22/4.].)

DÜSTERBEHN.

Federico Millosevich, *Die vulkanischen Felsen des Territoriums von Sassari und von Porto Torres (Sardinien)*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach ihrem mineralogischen Verhalten und der chemischen Zus. sind die vulkanischen Felsen des Territoriums von Sassari und von Porto Torres als *trachytisch-andesitisch* zu bezeichnen, da sie in ihren Eigenschaften ein Mittelglied zwischen den Trachyten

u. den Andesiten bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 552—54. 7/4 Sassari. Mineralog.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. Marcousson, *Die optische Aktivität des Erdöles*. (Vergl. RAKUSIN, Chem.-Ztg. 30. 1041; C. 1906. II. 1851.) Die LIEBERMANNsche Rk. auf Cholesterinkörper tritt bei Erdölen nicht mit genügender Schärfe ein, ließ sich aber am Ichthyolöl gut beobachten. Analog den ENGLERSchen Unters. an den hochsiedenden Mineralölen (Chem.-Ztg. 30. 711; C. 1906. II. 1017) unterwirft Vf. sein aus Oleinen künstlich erhaltenes Mineralöl der fraktionierten Dest. im Vakuum unter Benutzung des App. von UBBELOHDE (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 757; Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 67; C. 1906. II. 193). In Übereinstimmung mit ENGLER wurden mit steigendem F. zunehmende Drehungswerte erhalten; ähnlich verhalten sich die unverseifbaren Bestandteile eines Wollfetoleins. Von den einzelnen Fraktionen wurde die Jodzahl bestimmt, und zwar sowohl nach WIJS, wie auch nach HÜBL-WALLER. Die nach den beiden Verff. erhaltenen Werte zeigen eine mit dem Drehungsvermögen zunehmende erhebliche Differenz. Da nun die Fette nahezu übereinstimmende Jodzahlen ergeben, waren als Ursache dieser Differenzen wieder Cholesterinderivate zu vermuten, was durch Unters. von Cholesterin bestätigt wurde. Letzteres gab nach WIJS 109,4, nach WALLER 29,4, wobei verschiedene Umsetzungsprodd. erhalten wurden. Mineralöle zeigen ebenfalls wesentliche Unterschiede in den beiden Jodzahlen. — Wie bei den natürlichen Mineralölen bewirkt die Behandlung mit konz. H_2SO_4 auch bei den künstlichen Ölen eine Abnahme des Drehungsvermögens, ohne daß dasselbe völlig verschwindet.

Gegen die vom Vf. vertretene Anschauung, daß Cholesterinderivate Ursache der optischen Aktivität seien, sind Einwände erhoben worden, die Vf. zu widerlegen sucht. NEUBERG (Biochem. Ztschr. 1. 368; C. 1906. II. 1132) weist darauf hin, daß der Cholesteringehalt der Fette zu gering sei, um die zuweilen recht hohe Aktivität des Erdöles zu bedingen. Demgegenüber ist zu beachten, daß die Fette der Seetiere, welche hier besonders in Betracht kommen, sehr reich an Cholesterin sind; es kommt aber nicht nur das Fett, sondern der gesamte Organismus in Frage, so daß vielmehr Cholesterin in Rechnung zu setzen ist, als bisher angenommen wurde. Eine Anreicherung der sehr beständigen Cholesterinderivate dürfte dann noch bei der Zers. der Fette und Eiweißstoffe durch Auslaugprozesse und B. gasförmiger Prodd. erfolgt sein. Schließlich geht Cholesterin unter Abspaltung von W. in weit stärker aktive Cholesterilene über. ENGLERS Annahme, daß das Schmieröl durch Kondensation u. Polymerisation des sogenannten Protopetroleums entstanden sei, würde zur Erklärung der höheren Aktivität der schwereren Anteile die Neubildung optisch-aktiver Stoffe bei diesen Rkk. verlangen, was wenig wahrscheinlich ist; andere Gründe gegen ENGLER sind von WALDEN (Chem.-Ztg. 30. 1167; C. 1907. I. 582) geltend gemacht worden. — Das Drehungsvermögen der Naphthensäuren war von RAKUSIN neben dem des Cholesterins zur Erklärung der Aktivität des Schmieröles in Betracht gezogen. Diese sind aber nur in geringer Menge im Schmieröl enthalten, auch sind völlig säurefreie Destillate stark aktiv; die starke Aktivität der isolierten Naphthensäuren aber ist auf einen Cholesteringehalt zurückzuführen, welches durch H_2SO_4 angegriffen wird und daher in die Naphthensäuren übergehen kann; diese zeigen die LIEBERMANNsche Rk. und wie die Schmieröle selbst die Differenz in den beiden Jodzahlen, wenn sie aus Schmierölraffinationen isoliert waren. NEUBERGS Hypothese über die B. aktiver Teile des Erdöles aus Eiweißzersetzungsprodd. dürfte ebenfalls bei der stärkeren Aktivität gerade der hochsiedenden Anteile auf Schwierigkeiten stoßen. — Auch die Einwendungen WALDENs können nicht als stichhaltig anerkannt werden. Seine Annahme der Erdölbildung aus Pflanzen ist bereits durch die Unters. von RAKUSIN

(Die Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte, Braunschweig 1906, S. 193) und HOLDE (Untersuchung der Mineralöle, 1897, S. 34) widerlegt. Dazu kommt noch, daß im Laboratorium aus Pflanzen erdölarartige Prodd. nicht ohne starke Abscheidung von Kohle erhalten werden können, Erdöl aber nie in Berührung mit Kohlenlagern gefunden wird. Die Ausstellungen bezüglich des Vorzeichens u. der Größe der Drehung lassen sich damit zurückweisen, daß im künstlichen Mineralöl Cholesterin selbst nicht anwesend sein kann, da es beim Auskochen mit Essigsäureanhydrid verändert wird. Die rechtehdrehenden Cholesterinderivate geben aber auch die LIEBERMANNsche Rk., so daß hier ein Widerspruch nicht besteht. Die Unterschiede in den Konstanten des natürlichen und künstlichen Schmieröles sind durch die Vers. ENGLERS erklärt. — Natürliche Bitumina geben aktive Destillate, welche die LIEBERMANNsche Rk. zeigen. (Chem.-Ztg. 31. 419—22. 24/4. Groß-Lichterfelde W. K. Mat. Prüf.-Amt.) FRANZ.

A. S. EVE, *Die Ionisation der Atmosphäre über den Ozeanen*. (Physikal. Ztschr. 8. 286—92. 1/5. [13/3.]. — C. 1907. I. 754.) SACKUR.

Analytische Chemie.

Albert Dettloff, *Kaliapparat*. Der App. (vgl. Fig. 3) entspricht im wesentlichen dem GEISLERschen App., nur mit dem Unterschiede, daß 2 der Absorptionsgefäße in dem dritten untergebracht sind, wodurch der App. handlicher, standsicherer und leistungsfähiger wird. Das Gas tritt bei *a* ein, geht durch das große Absorptionsgefäß, mit etwa 3mal soviel KOH, als eine Kugel des GEISLERschen App. enthält, dann weiter. Zur Fällung saugt man bei *b* etwa 25 ccm KOH durch *a* ein u. verteilt diese so, daß das äußere Gefäß bis zur Hälfte, die beiden inneren etwa $\frac{1}{2}$ gefüllt sind. Der gefüllte App. wiegt nur etwa 60 g. (Pharm. Zentralhalle 48. 408. 16/5. Berlin.) BLOCH.

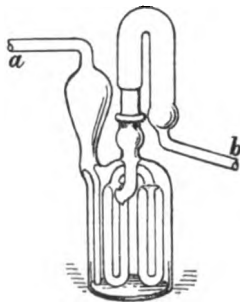


Fig. 3.

G. H. Coops, *Die Bestimmung von Humussäuren im Boden*. Vf. erhebt Bedenken gegen die Methode TACKE zur Best. des Säuregehalts des Bodens u. empfiehlt, in Anlehnung an ein von VAN SCHERMBEEK angegebenes Verf., den Boden mit kochendem A. zu extrahieren und den Extrakt mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH zu titrieren. Jeder verbrauchte ccm Lauge bedeutet, daß dem Boden zur Neutralisation 5 mg CaCO_3 zugeführt werden müssen. (Chemisch Weekblad 4. 315—22. 18/5. [April.] Wageningen. Lab. der Reichslandbauschule.) LEIMBACH.

Julia Langness, *Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen mittels einer rotierenden Anode*. Die Verfasserin verwendet als Anode eine rotierende Schale aus Pt, die dieselbe Form besitzt wie die Kathodenschale. Sie enthält eine Reihe von Schlitzten, die wie Meridiane verlaufen und die freie Zirkulation der Fl. ermöglichen. Mit Hilfe dieses Kunstgriffes gelingt die vollständige Ausfällung eines Metalles stets in der erstaunlich kurzen Zeit von wenigen Minuten. Die Vers. wurden mit Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Rh ausgeführt. Ebenso rasch gelingen die Trennungen dieser Metalle voneinander u. von unedleren Metallen. (Journ. Americ.

Chem. Soc. 29. 459—72. April. JOHN HARRISONs Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Luther F. Witmer, *Die elektrolytische Bestimmung von Zinn mit der rotierenden Anode*. Die elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Ammoniumsulfidlagg. gelingt rasch und bequem unter Anwendung der rotierenden Anode (vergl. vorst. Ref.). Temperaturerhöhung beschleunigt die Ausfällung; der Gehalt der Lag. an Polysulfiden soll so klein wie möglich sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 473 bis 477. April. JOHN HARRISONs Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Maurice François, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Ammoniaks im Monomethylamin und den stark flüchtigen, aliphatischen Aminen*. (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563; C. 1907. I 1511.) Methode zum Nachweis: Eine $\text{Hg}_2\text{-KJ-Lsg.}$, welche ziemlich arm an Alkalilauge und ziemlich reich an KJ ist, fällt in der Kälte weder Methylamin, noch NH_3 , in der Hitze jedoch NH_3 , ohne Methylamin. Ein solches Reagens enthält im Liter genau 22,7 g Hg_2 , 33 g KJ und 35 g NaOH. Man löst 0,1 g des fraglichen Methylaminchlorhydrats in 15 ccm W., setzt 5 ccm Reagens hinzu u. erhitzt langsam bis zum Auftreten kleiner Gasblasen. Bei Ggw. von 1% NH_4Cl bleibt die Fl. in der Hitze noch klar, bei Ggw. von 2% NH_4Cl entsteht in der Hitze, bei Ggw. von größeren Mengen NH_4Cl bereits in der Kälte ein braunroter Nd.

Bestimmungsverfahren: Etwa 0,5 g (nicht mehr) des fraglichen, zuvor 5 Stunden bei 110° getrockneten Chlorhydrats bringt man in einen 250 ccm-Kolben, setzt 7 ccm 30%ig. Natronlauge und 10 ccm 20%ig. Sodalsg. hinzu, füllt bis zur Marke mit W. auf, trägt 5 g gelbes HgO ein, umhüllt den Kolben mit schwarzem Papier und schüttelt 1 Stunde lang. Nachdem man in einer kleinen Probe der klaren Fl. in der oben angegebenen Weise die Abwesenheit von NH_3 festgestellt hat, bestimmt man in der Fl. das Methylamin nach dem SCHLOESINGschen Verf., filtriert das HgO ab, wäscht es mit W., welches pro Liter 20 ccm 30%ig. Natronlauge und 40 ccm 20%ig. Sodalsg. enthält, aus, bringt Filter samt Inhalt in den Kolben eines SCHLOESINGschen App., gibt W. und 50 g KJ hinzu und bestimmt das freiwerdende NH_3 in üblicher Weise.

Diese Unters.- und Bestimmungsmethode läßt sich mit gleicher Schärfe auch beim Di- und Trimethylamin und beim Mono-, Di- und Triäthylamin verwenden, mit der einzigen Abänderung, daß man zur Erzielung der gleichen Empfindlichkeit bei der Prüfung des Di- und Trimethylamins 5 ccm W. durch 5 ccm n. Natronlauge ersetzen muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 857—59. [22/4°].)

DÜSTERBEHN.

Robert Robertson und Sidney Scrivener Napper, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoffperoxyd*. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß sich das charakteristische Absorptionsspektrum des Stickstoffperoxyds ändert, wenn seine Konzentration in verd. Mischungen zunimmt. Es wurde gefunden, daß einige der wichtigsten Liniengruppen bei einer Konzentration von 0,05% sichtbar werden, und daß bei Zunahme der Konzentration die Linien an Intensität und Anzahl zunehmen, bis in Mischungen von der Konzentration von gegen 1,0% das violette Ende des Spektrums vollständig absorbiert wird. Diese Unterschiede sind so deutlich, daß sie durch Vergleich mit bekannten Mischungen die quantitative Best. der Konzentration ermöglichen. Der Vergleich wurde mit Hilfe der Photographie ausgeführt und zu diesem Zweck eine Reihe von Vergleichsphotographien für die Konzentrationen von 0,05—1% hergestellt (s. die Tafel im Original). Die Methode ergab bei der Best. kleiner Mengen Stickstoffperoxyd in Luft gute Resultate und wurde verwertet für die Unters. der Gase, die sich bei der langsamen Zers. der

Schießbaumwolle entwickeln (vgl. folgendes Ref.). Wegen des App. muß auf die Zeichnungen im Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 91. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 761—84. April. Waltham Abbey. Royal Gunpowder Factory.)
POSNER.

Robert Robertson und Sidney Scrivener Mapper, *Die Entwicklung von Stickstoffperoxyd bei der Zersetzung der Schießbaumwolle*. Frühere Autoren haben über Experimente berichtet, bei denen Schießbaumwolle bei etwa 130° im Vakuum oder im CO₂-Strom langsam zers. wurde, und haben entweder nur kleine Mengen von Stickstoffperoxyd gefunden oder dasselbe gar nicht erwähnt. Mit Hilfe der im vorstehenden Ref. beschriebenen Methode wurden die Zersetzungs-gase aus Schießbaumwolle jetzt genau untersucht, und zwar beim Erhitzen im Vakuum, im CO₂-Strom, in einer unveränderten CO₂-Atmosphäre, in Stickstoffdioxid und in Luft. In allen Fällen waren mehr als 10% des gesamten entwickelten Stickstoffs als Stickstoffperoxyd vorhanden, und es zeigt sich, daß die Menge sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängt; Wasserniederschlag und lange Berührung mit der erhitzten Schießbaumwolle vermindern die Menge, und wenn diese beiden Umstände fehlen, steigt die Menge bis auf 40—50%. Dies ist der Fall, wenn die Schießbaumwolle unter den Bedingungen der WILLschen Probe erhitzt wird, und eine Verlangsamung des CO₂-Stromes bewirkt ein Abnehmen der entwickelten Stickstoffperoxydmenge. Dieses Resultat ist anscheinend auf die Einw. des Stickstoffperoxyds auf die Schießbaumwolle zurückzuführen und wird von einer Zunahme der Gesamt-Stickstoffmenge begleitet. Es zeigt, daß die Stickstoffoxyde eine Zunahme der Schießbaumwollzers. bewirken. Das Original bringt eine Reihe von Zeichnungen, die die benutzten App. erläutern. (Proceedings Chem. Soc. 23. 91—92. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 764—86. April. Waltham Abbey. Royal Gunpowder Factory.)
POSNER.

J. M. M. Dormaar, *Die elektrolytische Bestimmung des Antimons*. Vf. gibt einen Rückblick über die Unters. betreffs der Genauigkeit der elektrolytischen Best. des Sb aus Antimonsulfosalzlg. Besonders hatte HENZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 31; C. 1903. II. 1257) in sorgfältigem Studium gefunden, daß in einer mit KCN als Reduktionsmittel versetzten Antimonsulfosalzlg. der Sb-Gehalt ca. 1% zu hoch gefunden wird. Der Fehler schwankt mit der Stromstärke und dem Antimon-gehalt. Die Ursache der Fehler konnte HENZ nicht ermitteln. Vf. suchte eine Methode zur Atomgewichtsbest. des Sb auf elektrolytischem Wege. Er löste Antimon (KAHLBAUM) in Schwefelnatrium (mono) auf, filtrierte die unl. Verunreinigungen ab und elektrolysierte bei 60°, 0,002—0,006 Amp./qcm Stromdichte. Bei 300° 400 mg Sb ist die Elektrolyse innerhalb 3 Stdn. beendet. Vf. fand bis zu 3%, zu viel und bestätigte auch HENZs Ergebnis bezüglich des Einflusses des Sb-Gehalt. Vf. suchte die Ursache des Mehrgewichts in der Oxydation des Sb-Nd. und fand beim Überleiten von H₂ W.-B. und damit, daß das zu hohe Sb-Gewicht zu einem Teil auf Rechnung einer Oxydation des abgeschiedenen Metalls zu setzen ist, da ein Überschuß auch nach Beseitigung des O bestehen bleibt. Ein anderer Teil des Gewichtsüberschusses ist der Ggw. von S zuzuschreiben. Vf. konnte auch die andere Beobachtung HENZs bestätigen, wonach der bleibende Überschuß mit der Stromstärke ansteigt. Die Oxydation wird jedenfalls nicht durch atmosphärischen Sauerstoff veranlaßt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 349—60. 17/4. [6/3.] Utrecht. VAN'T HOFF Laboratorium.)
MEUSSER.

M. Le Blanc, *Über die titrimetrische Bestimmung verdünnter carbonathaltiger Alkalilösungen*. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 181; C. 1907. I. 74) wurde mitgeteilt, daß neutrale BaCl₂-Lsgg. durch Na₂CO₃ merkbar sauer werden.

Diese Beobachtung wurde zunächst kontrolliert und bestätigt. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß mit wachsendem Carbonatgehalt mehr Alkali verschwindet. Proportionalität besteht aber nicht. Es ist danach festgestellt, daß bei der Best. von Carbonaten nach WINKLER in verd. Legg. erhebliche Fehler gemacht werden können, die sich wenigstens zum Teil durch Kontrollvers. in Rechnung ziehen lassen. Wenn man BaCl_2 -Lsg. längere Zeit in Glasgefäßen kocht, wird sie schon in $\frac{1}{4}$ Stde. deutlich alkalisch.

Zum Schlusse berichtet Vf. einen in der oben angesprochenen Arbeit bei der Berechnung des Hydrolysengrades α des CaCO_3 vorgekommenen Fehler. Es ergab sich α aus direkten Löslichkeitsbest. bei $18^\circ = 89\%$, bei $95-100^\circ = 92\%$, aus Leitfähigkeitsmessungen bei $18^\circ = 95,5\%$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 344-48. 17/4. [5/3.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSEK.

Charles L. Parsons und S. K. Barnes, *Trennung und Bestimmung von Beryllium*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 292-98. — C. 1907. I. 67.) ALEXANDER.

Ferdinand K. Kopecky, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Basizität von Chrombrühen und Chromextrakten*. Durch die Mitteilung von APPELIUS und SCHALL (Collegium 1907. 106; C. 1907. I. 1354) veranlaßt, weist Vf. darauf hin, daß er seine umständlichere Methode (Collegium 1907. 78. 82; C. 1907. I. 1354) ausgearbeitet hat, um die Best. anderer Bestandteile damit zu verbinden. Man kann nämlich in dem Filtrate vom gefällten Chromhydrat neben der SZ. (Basizität) noch bestimmen a) Gesamtschwefelsäure, gewichtsanalytisch, b) Gesamtchlor, titrimetrisch u. c) nach dem Ausfällen von Mg die Alkalien als Sulfate, u. unter Umständen noch d) die etwa im Überschuß zur Reduktion angewandte Zuckerart oder das Glycerin. Bei Anwendung eines geeigneten Indicators kann man auch noch etwaige organische SS. durch eine einfache Titration in demselben Filtrate bestimmen, und will man noch den Gehalt an Aldehyden u. Ketonen ermitteln, so braucht man nur die ganze Operation in einem Kochkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler ausführen. (Collegium 1907. 184. 11/5. [26/4.] Milwaukee. Wis. U.S.A.) ROTH-Cöthen.

F. A. Gooch und H. D. Newton, *Eine Methode für die Bestimmung des Eisens in Gegenwart von Titan*. Wird eine Fe-Salzlsg. zwecks maßanalytischer Best. mit Zn reduziert, so wird anwesende Titansäure ebenfalls reduziert und bei Zusatz von KMnO_4 zurückgebildet. Eine Fe-Best. ist also unter diesen Umständen nicht möglich. Läßt man aber nach der Reduktion Kupfersulfat, Kupferoxyd oder besser Wismutoxyd auf die Reduktionsprodd. einwirken, so bleibt das Ferrosalz unverändert, während das Titan quantitativ in Titansäure übergeführt wird. Vor der nun vorzunehmenden Titration ist zu filtrieren. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 365-67. Mai. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) FRANZ.

Anna L. Flanigen, *Die elektrolytische Fällung von Kupfer aus einer Alkalicyanidlösung*. Die Abscheidung von Kupfer aus cyanalischer Lsg. ist deswegen praktisch von großer Bedeutung, weil das Sulfid u. weil Kupfermineralien u. -erze in KCN l. sind. Nach SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 345. 391; C. 1906. II. 106. 209) gelingt sie auch gut, doch kann die gleichzeitige Auflösung von Pt an der Anode Störungen hervorrufen. Deswegen hat die Verfasserin die günstigsten Bedingungen für diese Elektrolyse systematisch aufgesucht. Sie bestehen in der Anwendung eines möglichst geringen Überschusses von KCN und der Vermeidung einer allzulangen Dauer der Elektrolyse. Der Zusatz von Ammoniumhydroxyd ist zu empfehlen, der von Ammoniumcarbonat jedoch nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 455-59. April. JOHN HARRISON'S Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

M. Zerewitinow, Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen. Vf. hat das im Titel genannte Verf. (vgl. GRIGNARD, TISSIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 835; C. 1904. I. 999) u. TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3912; C. 1903. I. 14) weiter ausgebildet. Als Lösungsmittel hat sich Amyläther (vgl. auch HIBBERT und SUDBOROUGH, Proceedings Chem. Soc. 19. 285; C. 1904. I. 402) u. namentlich über BaO getrocknetes Pyridin bestens bewährt. Das unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit aus CH_3J , Mg und wenig J in Amyläther bereitete Methylmagnesiumjodid hält sich wochenlang. — Die nach B. ODDO aus Pyridin u. magnesiumorganischen Verbb. sich bildenden Komplexe, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{JMgCH}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beim Mischen einer Lsg. von CH_3MgJ in Amyläther mit Pyridin, reagieren mit OH-Gruppen ganz ebenso wie das freie $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$. Da bei erhöhter Temperatur auch Pyridin in Rk. tritt, müssen die Bestat. in Ggw. dieser Base bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen.

Im Gefäß A des durch Fig. 4 veranschaulichten Apparates findet die Rk. zwischen CH_3MgJ und der zu untersuchenden Substanz statt; B u. M dienen nach Art des LUNGE'schen Nitrometers zur Messung des *Methans*. — Zur Erzielung richtiger Resultate muß der Apparat vollkommen trocken gehalten werden. Durch einen kleinen Trichter wird die zu untersuchende Substanz in A eingeführt. Angewandte Menge, je nach Molekulargewicht und Hydroxylzahl, 0,03–0,2 g. Mit Hilfe des durch denselben Trichter zugeführten Lösungsmittels (ca. 15 ccm) wird dann die am Trichter haften gebliebene Substanz nachgespült. Nachdem A durch einen Stopfen verschlossen ist, wird durch vorsichtiges Schütteln die Substanz in Lsg. gebracht. Nun wird A schräg gestellt und mittels des Trichters, dessen Ablaufrohr schräg nach unten führt, in die Kugel C etwa 5 ccm der magnesiumorganischen Verbindung (in Lösung) eingefüllt. Hierauf wird A durch den das Glasrohr d enthaltenden Stopfen verschlossen. Im Wasserbad D wird dieselbe Temperatur eingehalten wie in der mit W. gefüllten Hülse F. Nachdem dann B mit Hg gefüllt ist, läßt man den Inhalt von C in das Gefäß A fließen, während mittels Hahn K die Verb. zwischen A und B hergestellt wird. Nun wird A stark geschüttelt und, sobald das Gasvolumen sich nicht mehr vergrößert, in das Wasserbad zurückgesetzt. Wegen der eintretenden Abkühlung findet jetzt Volumenabnahme statt; wenn diese — nach 5–7 Minuten — aufhört, muß sofort die Ablesung erfolgen. Dieses Minimum des Volumens ist der weiteren Berechnung zugrunde zu legen. Mit Berücksichtigung des Druckes, der Temperatur, der Tension des Pyridins und unter Zuhilfenahme der LUNGE'schen Tabellen ergibt sich der %-Gehalt von OH-Gruppen nach der Formel:

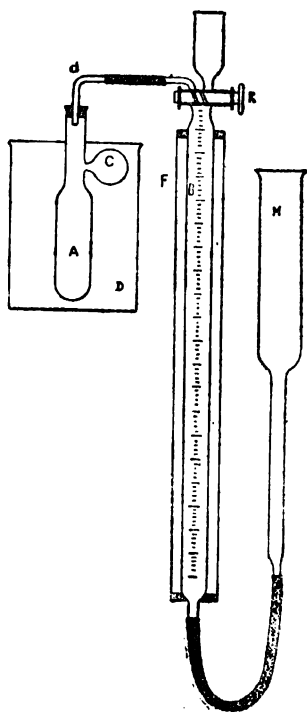
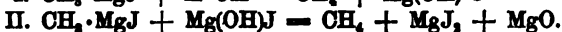
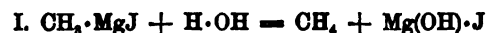


Fig. 4.

$$\% \text{ OH} = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0,0764 \frac{V}{S};$$

hierin ist V das gemessene Gasvolumen, auf 0° und 760 mm reduziert, und S das Gewicht der untersuchten Substanz in g.

Bei krystallwasserhaltigen Verbb. muß man den $\%$ -Gehalt an aktivem H, da die beiden H-Atome des W.-Moleküls mit $\text{OH}\cdot\text{MgJ}$ in Rk. treten, gemäß den Gleichungen berechnen:



Diese Rk. wurde experimentell bestätigt. Zur Berechnung des aktiven H dient die Formel: $\% \text{ H} = \frac{V \cdot 0,000719 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0,00449 \frac{V}{S}$. Durch vergleichende Ver-

suche wurde festgestellt, daß sich beim Arbeiten in Luftatmosphäre keine wesentlich anderen Resultate ergeben als in der Atmosphäre eines indifferenten Gases. — Vf. gibt in 2 Tabellen Ergebnisse seiner Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß die Methode gleich gute Resultate liefert sowohl für *Alkohole* und *Phenole* einfachster Zusammensetzung, wie für kompliziert gebaute Verbb., z. B. *Zuckerarten*, *Säuren*, *Oxime*. Da es nur auf die Zahl der OH-Gruppen ankommt, so reicht die Genauigkeit der Methode vollkommen aus. — Bei Säuren erhält man durch Kombination der Resultate der OH-Best. mit den Ergebnissen der Titration sofort alle Daten zur Berechnung der Basizität und der Atomigkeit der betreffenden Säure. — Die Methode ist ausgezeichnet durch Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung — eine Best. nimmt kaum 1 Std. in Anspruch —, sowie vor allem dadurch, daß die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit stark saurer Reagenzien vor sich geht, wodurch die Möglichkeit sekundärer Prozesse so gut wie ausgeschlossen ist. — Der benutzte Amylätber kann aus den Rückständen leicht zurückgewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2023—31. 11/5. [4/4.] Moskau. Lab. der Kaiserl. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Emilio Gabutti, *Über eine neue Reaktion des Formaldehyds zum Nachweis desselben.* Carbasol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NH}$, löst sich bekanntlich in konz. H_2SO_4 unter Gelbfärbung, die bei vorsichtigem Erhitzen zunächst verschwindet und dann in ein Rotviolett übergeht. Bei Ggw. auch nur der geringsten Mengen Formaldehyd entsteht dagegen eine Blaufärbung, bzw. bei Ggw. größerer Mengen Aldehyd ein blaugrüner Nd. Diese Färbung, die sowohl in der Kälte wie in der Wärme, in wss. wie alkoh. Lsg. des Aldehyds eintritt, ist sehr beständig, widersteht der Einw. von W. und auch der von Alkalien, aber nicht der von NH_3 , und tritt noch bei 1:10000 Formaldehydlsg. auf. Die Anwendung von verd. statt konz. H_2SO_4 ist nicht zu empfehlen, da die Rk. dann erst bei längerem Erwärmen der Lsg. eintritt und überhaupt nicht so empfindlich ist. Ebenso wenig ist der Ersatz der H_2SO_4 durch HCl , H_3PO_4 oder HNO_3 ansuraten. Mit der letztgenannten S. gibt Carbasol eine Grünfärbung, so daß man die Lsg. des Formaldehyds, sowie des Carbasols vor Ausführung der Rk. auf Ggw. von HNO_3 , Nitraten oder anderen Oxydationsmitteln prüfen muß. Die Rk. ist spezifisch für Formaldehyd; *Äthylaldehyd* gibt z. B. eine Gelbfärbung, die in Gelbrot übergeht. — Die Rk. eignet sich auch zum Nachweis von Formaldehyd in der *Milch*, indem man einige Tropfen desselben zu dem Reaktiv fügt, wobei man jedoch überschüssige H_2SO_4 anwenden muß. Bei Abwesenheit von Formaldehyd tritt statt der Blaufärbung nach einiger Zeit eine rötliche Färbung ein. Die Rk. ist noch empfindlicher, wenn die Milch vorher neutralisiert und im H_2O -Dampf destilliert wird. Zum Nachweis von Formaldehyd im *Fleisch* u. dgl. mit der angegebenen Rk. maceriert man dasselbe einige Zeit mit W. und destilliert oder aber extrahiert mit absol. A. und läßt das Extrakt auf die

Carbasolleg. wirken. (Boll. Chim. Farm. 46. 349—51. Mai. Siena. Chem.-pharmaceut. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

J. E. Crane und C. M. Joyce, *Bemerkungen über die Analyse von Campher*. Die Analyse des Camphers ist insofern schwierig, als man noch kein Derivat dieses Körpers gefunden hat, das zur Abscheidung und quantitativen Best. geeignet wäre. Es ist wohl vorgeschlagen worden, den Campher in das unl. Semicarbazon überzuführen, aber für ein technisches Analysenverf. ist diese Art der Abscheidung doch zu umständlich. Man muß sich daher auf physikalische Methoden verlassen, wie die Best. der Konzentration einer in bestimmtem Verhältnis angefertigten Bzl.-Lsg. nach der D., für die Vf. eine Tabelle angibt, oder die Best. der optischen Aktivität in Lsg. (nach FOERSTER). Da reiner Campher bei der Sublimation ohne Rückstand flüchtig ist, so kann auch dieses Verhalten zur Beurteilung herangezogen werden; man hat nur nötig, das Gewicht des zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig sublimierten Camphers zu ermitteln und eine Korrektur (+ 3 Tle. auf 100 Tle.) für den bei der Sublimation unvermeidlichen Verlust anzubringen.

Rohr natürlicher Campher läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit nach dem Polarisationsverf., das durch die anderen Methoden nachgeprüft werden kann, bestimmen; aber noch fehlt es an einem befriedigenden Prüfungsverf. für synthetischen Campher, der optisch meist ganz inaktiv ist und als Verunreinigungen Camphen, Borneol etc. enthalten kann; seine Reinheit läßt sich bisher höchstens nach dem F. beurteilen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 386—88. 30/4. [15/2.*] New York.)
HELLE.

Frederick Bates und J. C. Blake, *Der Einfluß des basischen Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässriger Lösung*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 286—93. — C. 1907. I. 1288.)
BRAHM.

G. Foth, *Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht*. Verf. hat die Tafel zur Best. des Trockengehaltes und des Stärkewertes der Kartoffeln aus der D. mittels der REIMANNschen Wage nach BEHREND, MAERCKER u. MORGEN von rechnerischen Ungenauigkeiten befreit und erweitert u. dann für den praktischen Gebrauch in eine abgekürzte Tafel für die Best. des Stärkewertes umgewandelt. Die Tabellen sind im Original wiedergegeben und können in Sonderabstügen von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritusfabrikanten, Berlin N 65, Seestraße, bezogen werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 217—18. 23/5.)
FRANZ.

F. Streitberger, *Vergleichende Rohfaserbestimmungen an Verbandwatte- und Filtrierpapiercellulose nach Henneberg (Weende) und Ludwig*. (Vgl. LUDWIG, Pharm. Zentralhalle 48. 21; C. 1907. I. 670; MATTHES, Pharm. Zentralhalle 48. 65; C. 1907. I. 670; MATTHES und ROHDICH, Pharm. Zentralhalle 47. 1025; C. 1907. I. 375.) Vf. hat einige vergleichende Versuche mit Cellulose (Verbandwatte und Filtrierpapier) angestellt, um zu erfahren, in welchem Maße derartige Cellulose beim WRENDER u. LUDWIGschen Verfahren angegriffen wird. Aus den hierbei gewonnenen Resultaten folgert Vf., daß das LUDWIGsche Verf. die Rohfaser stark und bei verschiedenen Substanzen und verschiedenen Substanzmengen verschieden stark angreift, u. zwar erhält man bei Rohfaserbest. in cellulosehaltigen Substanzen zu niedrige Werte. (Pharm. Zentralhalle 48. 351—53. 2/5. Jena, Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie.)
DÜSTERBEHN.

Fritz Streitberger, *Beitrag zur Bestimmung der Rohfaser in Kakaowaren*.

Vf. hat in der gleichen Sorte sorgfältig entfetteten, bei 105° getrockneten Kakao die Rohfaser nach den Verff. von KÖNIG (Landwirtschaftl. Stoffe, 3. Aufl., S. 249), HENNEBERG-WEENDER, MATTHES und Müller und von LUDWIG bestimmt und Werte von 11,35, 7,02, 6,81, 5,61%, erhalten. Das Verf. von KÖNIG liefert demnach zu hohe Werte. Ferner lassen die beträchtlichen Schwankungen, welche die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte zeigen, die von MATTHES aufgestellte Forderung, wonach bei Angabe der Werte für Rohfaser stets das angewandte Verf. zu nennen ist, als vollkommen berechtigt erscheinen. (Apoth.-Ztg. 22. 291. 17/4. Jena. Inst. für Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) DÜSTERBEHN.

C. J. Lintner, *Über eine colorimetrische Bestimmung des Eiweißgehaltes der Gerste mit Millons Reagens*. Entgegen früheren Verss. (Ztschr. f. angew. Ch. 1900. 707; C. 1900. II. 498), durch eine Modifikation der MILLONschen Rk. den Eiweißgehalt der Gerste colorimetrisch zu bestimmen, ist es dem Vf. nunmehr gelungen, mit ihr stets gleichmäßige Färbungen zu erzielen, so daß man einen Unterschied im Eiweißgehalt der Gerste von 2%, sicher, von 1% in der Regel erkennen kann. Erforderliche Legg.: I. 10%ige Mercurinitratlg. (10 g Mercurinitrat werden mit 90 ccm H₂O unter Erwärmen und Zusatz von etwa 1,2 ccm HNO₃ [s = 1,42] gel. und bei gewöhnlicher Temp. auf 100 ccm aufgefüllt). II. 1%ige Leg. von NaNO₂. III. Verdünnte HNO₃ (1 Teil HNO₃ [s = 1,42] : 10 Teilen H₂O). Als „Reagens“ für den colorimetrischen Vers. dient eine Mischung von 10 Teilen der Leg. I mit je 1 Teil der Legg. II und III.

Zur Ausführung werden je 0,25 g feinstgemahlener Gerste in Bechergläschen von ca. 3 cm Durchmesser und 5 cm Höhe mit 1,5 ccm des „Reagens“ versetzt u. zu einem gleichmäßigen Brei verrührt. 8 Gläschen werden, mit Tiegeldeckeln bedeckt, in einem Wasserbade mit passendem Einsatz 20 Minuten bei 50–55° gehalten. Nach 20 Minuten ist die Rk. vollendet u. die Paste in den Bechergläschen je nach dem Eiweißgehalt der Gerste mehr oder weniger intensiv carmoisinrot gefärbt. Zur Ermittlung des Eiweißgehaltes der Proben geht Vf. von einer Gerste von bekanntem Eiweißgehalt, am besten 10–11% Eiweiß in der Trockensubstanz, aus. Die Färbung, welche diese Gerste mit dem „Reagens“ unter den angegebenen Bedingungen liefert, dient als Maßstab für die Beurteilung der Färbung u. damit des Eiweißgehaltes der zu untersuchenden Proben. Zweckmäßig ist es, bei der Prüfung der Färbungen nur eine Probe mit der Normalgerste zu vergleichen. — Instruktive Bilder, die geeignet sind, den Eiweißgehalt der Gerste ungefähr zu bestimmen, erhält Vf., wenn er die mit dem POHLschen Getreideprüfer angefertigten Schnitte mit dem „Reagens“ behandelt. Hierzu werden die Hartgummiplatten bei gewöhnlicher Temp. bis zur Vollendung der Rk. (etwa 3 Stunden) so in ein Bad gelegt, daß die Schnitte von der Fl. eben bedeckt werden. Die Schnittflächen der eiweißarmen Körner sind dann blaßrosa gefärbt, mit schmaler, dunkler hervortretender Randzone. Nach der Mitte zu wird die Färbung immer schwächer. Bei den eiweißreichen Körnern ist die dunkle Randzone verbreitert und zugleich die ganze Schnittfläche stärker gefärbt. Diese Übergänge kann man durch eine Lupe sehr schön erkennen. Die Färbungen sind beständig u. auch an dem getrockneten Korn noch wahrnehmbar. Zum Trocknen der Schnitte spült man sie durch vorsichtiges Eintauchen der Platten in destilliertes W. ab, spritzt sie dann eventuell mit A. und Ä. ab und läßt sie an der Luft stehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 293–94. 31/5. München. Technische Hochschule. Gärungchem. Lab.) BLOCH.

P. Grélot, *Unsuitability of potassium dichromate as a preservative for milk for the purpose of analysis*. Ein ministerieller Erlaß vom 1. August 1906 bestimmt, daß jeder Probe Milch, die zu Untersuchungszwecken entnommen wurde,

zur Konservierung eine rote Kaliumdichromatpastille zugesetzt werden soll. Dieser Zusatz hat, wie Vf. ausführt, verschiedene Unsutraglichkeiten für den Analytiker zur Folge, vor allem bewirkt er die B. einer aldehydartigen Substanz in der Milch, wodurch die Ggw. von Formaldehyd vorgetäuscht wird. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 25. 369—73. 16/4. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1906*. Kritischer Bericht über die Fortschritte in dem genannten Zeitraum. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 817—29. 17/5. [20/2.]) HAHN.

G. Meyer, *Zur Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile der Fette*. (Vergl. SCHICHT, HALPERN Chem.-Ztg. 31. 279; C. 1907. I. 1156.) Die Hauptfehlerquelle der gebräuchlichen Bestimmungsmethoden ist die vielleicht durch Hydratbildung bedingte, geringe Löslichkeit der Cholesterinkörper in Pae., während sie in Seifenlsg. relativ l. sind. Dagegen ist eine lange und wiederholte Verseifung unnötig, da die in der alkoh. Lauge völlig gel. Fette sicher nach kurzem Kochen gespalten sind. Wenn also bei wiederholtem Kochen mit alkoh. KOH das Unverseifbare noch an Gewicht verliert, so bedeutet das einen weiteren Verlust an unverseifbaren Stoffen. Vf. arbeitet zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten nach einem Verf., das der GLADDINGSchen Harzbestimmungsmethode nachgebildet ist. Die neutrale alkoh. Fettsäurenlg. wird unter Erwärmen mit gepulvertem AgNO₃ behandelt und mit Ä. aufgefüllt; die äth. Lsg. muß mit HCl AgCl geben. Der nach dem Verdunsten eines aliquoten Teiles des Ä. in einer Porzellanschale bleibende Rückstand wird mit sehr verd. Lauge in alkoh. Lsg. zur Best. geringer Mengen Ölsäure titriert. Ein Überschuß über 0,015—0,025 g Säure per 100 ccm der äth. Lsg. ist als Harzsäure (Äquivalent 310) zu berechnen. — Bei der Harzbest. in Seifen nach GLADDING muß auf etwa vorhandenes unverseifbares Fett Rücksicht genommen werden. (Chem.-Ztg. 31. 423. 24/4. Aachen.) FRANZ.

W. C. de Graaff, *Quantitative Bestimmung von Aceton im Urin*. Ist viel Aceton anwesend, was man mittels einer der gebräuchlichen Methoden, z. B. der LE NOBELschen ermittelt, so verwendet man 100 ccm Urin, sonst 200 ccm zur Unters., destilliert vorsichtig auf ungefähr 10 ccm ab, kühlt das Destillat gut ab u. fängt es unter 50 ccm destilliertem W. auf, fällt das Aceton im Destillat mit einer w., filtrierten Lsg. von 0,4—0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm 30%ig. Essigsäure als Aceton-p-nitrophenylhydrason in zusammenhängenden, schweren Flocken, die man auf einem gewogenen Filter sammelt, mehrmals mit destilliertem W. wäscht, bei 105—110° trocknet und wägt. 193 mg Aceton-p-nitrophenylhydrason entsprechen 58 mg Aceton. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 555—61. 18/5. [März.] Leiden. Lab. Abt. Heilkunde. Reichs-Univ.) LEIMBACH.

Ferdinand K. Kopecky, *Die Analyse der Farbholschmelzen*. Vf. empfiehlt die von ihm für die Gerbanalyse angegebene Rührmethode unter Anwendung von schwer chromiertem Hauptpulver auch für die Analyse von Farbholschmelzen. (Collegium 1907. 104—6. 16/3. u. 111—16. 23/3.) ROTH-Cöthen.

H. Wislicenus und W. Muth, *Adsorptionsanalyse mit gewachsener Tonerde (Fibroidtonerde) zur Ermittlung der relativen Gerbwerte pflanzlicher Gerbmateriakien*. Vf. heben die Vorzüge des Tonerdeverf. gegenüber den Hauptpulvermethoden hervor und beschreiben eingehend das von ihnen jetzt benutzte verbesserte (endgültige) Arbeitsverf. mit erprobten App. und Einrichtungen (vgl. Collegium 1906. 77. 87. 316. 321; 1907. 56. 61; C. 1906. I. 1296; II. 1362; 1907. I. 848). Die Haupt-

fehlerquelle der Extraktanalyse ist in der Auflösung und Filtration zu suchen. Man muß die Proben gut durchmengen, was bei zähfl. Extrakten durch Eintauchen des Gefäßes in ein Wasserbad und Umrühren mit Glasstab im w. Zustand geschieht. Vff. beschreiben a) die Best. des Wassergehaltes, b) die Herst. der Lag., c) das Filtrieren der Lag. Dabei erwies sich das Papiersaugfilter (8 u. 8 Papier 602 extrahiert) der Kieselgurkerse bezüglich der Klarheit des Filtrats bei größerer Billigkeit überlegen. d) Die Best. des Unlöslichen, bezw. des Gesamtlöslichen, e) die Ermittlung der Nichtgerbstoffe und der gerbenden Substanz. Bei der Anwendung der gewachsenen Tonerde, die von E. MERCK in gleichmäßiger Beschaffenheit zu beziehen ist, muß man sich genau an die von den Vff. gegebene Einrichtung des App. halten mit der von ihnen erprobten Form des Tonerderöhrchens, des Verteilers und der Regulierungsvorrichtung für den Flüssigkeitsdurchgang. Wegen all dieser Einrichtungen, der Herrichtung des App. zur Analyse und des Analyseanges muß auf das Original verwiesen werden. Die Beleganalysen bestätigen die Zuverlässigkeit der eigentlichen Adsorptionsanalyse mit den beschriebenen Einrichtungen. (Collegium 1907. 157—63. 27/4. u. 169—75. 4/5. [20/4.] Tharandt.)

ROTH-Cöthen.

J. Gordon Parker und D. Stewart, *Das Trocknen der Rückstände bei der Gerbstoffanalyse*. Vff. empfehlen den von REED beschriebenen neuen amerikanischen kombinierten Verdampfer und Trockner, der sich bei diesbezüglichen Versa. mit den verschiedensten Gerbstoffextrakten gut bewährt hat. Die Differenzen lagen gegenüber einem Trocknen zunächst im Wasserbade und dann im Luftofen bei 105° nur in ganz geringen Grenzen zwischen -0,0049 bis +0,0019. (Collegium 1907. 140—43. 13/4. [27/3.] Bermondsey. The London Leather Ind. Lab. HEROLDS Inst.)

ROTH-Cöthen.

Rowland A. Karp, *Die Konzentrationen von Gerbstoff und Nichtgerbstoff in einer Brühe und in Hautsubstanzen, die sich im Gleichgewichtszustande mit derselben befindet*. Vorläufige Mitteilung. Aus einem Kastanienextrakt wurde eine Fl., 10 g auf 1000, bereitet, 200 cem dieser Lag. mit 5 g Hauptpulver geschüttelt und dieses dann nach dem Auspressen noch zweimal mit je 200 cem W. behandelt. Die 3 Legg. enthielten auf 10000 Teile 2,3, 1,6, bezw. 1,3 Gerbstoff und 1,9, 1,2 und 0,8 Nichtgerbstoff. Die betreffenden Konzentrationen wurden vom Vf. berechnet und graphisch dargestellt, wobei die „Gerbstoffkurve“ eine deutliche Krümmung zeigt, während die „Nichtgerbstoffkurve“ gerade verläuft. (Collegium 1907. 175—76. 4/5. [27/3.] Buckfastleigh.)

ROTH-Cöthen.

Gustav Mossler, *Über die Einwirkung von Brom auf ätherische Öle und die Bestimmung der im Gesamten umgesetzten und der zu Bromwasserstoff verwandelten Brommenge*. (Fortsetzung von C. 1907. I. 1758.) Es wurden so nach 6-stdg. Einw. folgende Bromwasserstoffzahlen erhalten:

Ol. Anisi	33,8	34,7	Ol. Foeniculi	35,3	36,5
Anethol	35,1	36,9	Ol. Gerani	49,9	51,0
Ol. Bergamott.	48,6	50,3	Ol. Juniper.	70,9	70,7
Ol. Cajuputi	34,5	35,8	Ol. Lavandul.	57,7	58,9
Ol. Carvi	35,0	34,2	Ol. Menth. pip.	80,0	85,3
Carvon	27,3	26,3	Menthol	85,3	89,5
Eugenol	157,9	152,1	Ol. Pini pumil.	56,9	58,1
Zimtaldehyd	20,0	20,2	Ol. Rosmarin.	56,2	55,7
Ol. Citri	42,9	43,5	Ol. Terebinth.	71,3	70,2

Aus diesen Werten ergibt sich, daß eine HBr-Bildung auch bei solchen Körpern

entritt, bei denen man sie nicht erwartet, wie bei Zimtaldehyd, Carvon; andere wiederum zeigen eine wesentlich höhere HBr-Zahl, als bei ihnen vorausszusehen ist, wie Eugenol und Menthol. Diese Ergebnisse werden nur erklärlich, wenn man annimmt, daß die Br-Einw. regelrecht erfolgt, daß aber die gebildeten Verbb. zum Teil durch W. in der Weise zers. werden, daß das Br-Atom unter B. von HBr gegen eine OH-Gruppe ausgetauscht wird. Es muß daher immer erst durch eingehende Unters. entschieden werden, ob das betreffende äth. Öl bei der Best. der Bromwasserstoffzahl verwertbare, d. h. übereinstimmende Zahlen liefert; daß sie in solchem Falle schätzbare Anhaltspunkte geben kann, zeigt sich bei der Unters. z. B. des Terpentinsöles.

Vf. hat dann unter Zuhilfenahme der von ihm ausgearbeiteten Methode einige äth. Öle untersucht, und zwar *Terpentinöl* als Vertreter eines sauerstofffreien Öles, *Pfefferminzöl*, das einen hydroaromatischen A., u. *Eucalyptusöl* (von E. Globulus), das ein Oxyd enthält, *Neikenöl*, in dem ein Phenol vorkommt u. *Ceylon-Zimtöl*, in welchem gleichzeitig ein Phenol und ein Aldehyd enthalten sind.

Terpentinöl. Bei reinen Terpentinsölen schwankt die Bromzahl mit 249,2 bis 259,0 u. die Bromwasserstoffzahl mit 67,5—69,6 innerhalb ziemlich enger Grenzen; die Hauptverfälschungsmittel Petroleum und Lg. besitzen sehr niedrige Brom- und Bromwasserstoffzahlen, Harzöl u. Pinolin niedere Brom-, aber höhere Bromwasserstoffzahlen. Ein Gehalt an Petroleum-KW-stoffen setzt also die Bromzahl stark herab, Gehalt an Harzöl und Pinolin erniedrigt sie dagegen nur unbedeutend; letzterer läßt sich aber an der (erhöhten) Bromwasserstoffzahl erkennen, die durch Petroleum-KW-stoffe nicht verändert wird. Allerdings macht sich diese Veränderung nicht so sehr in der absoluten Höhe der Bromwasserstoffzahl bemerkbar, sie wird aber deutlich, wenn man das Verhältnis zwischen Brom- u. Bromwasserstoffzahl ermittelt, das bei unverfälschten Ölen etwas über 3,6 liegt. Wenn diese Ergebnisse auch geeignet sind, die Erkennung eines ungehörigen Zusatzes zu ermöglichen, so sind die Unterschiede doch nicht groß genug, um in allen Fällen Sicherheit zu gewähren. Diese läßt sich aber erlangen, wenn man auch von dem Vorlaufe — man fraktioniert 50 ccm Öl in einem LADENBURGSchen Kolben und fängt den ersten ccm auf — die Brom- u. Bromwasserstoffzahl bestimmt; die Vorläufe reiner Öle zeigen dieselbe Brom- und Verhältnisszahl, wie die Öle selbst. Ein Gehalt an Petrol-KW-stoffen erniedrigt mehr oder weniger die Bromzahl, ohne daß die Verhältnisszahl beeinflußt wird; eine Beimischung von Pinolin erniedrigt die Bromzahl nicht, kann diese sogar erhöhen, erhöht aber noch mehr die Bromwasserstoffzahl und erniedrigt dadurch die Verhältnisszahl.

Pfefferminzöl. Aus der bekannten Bromzahl des Menthols, dem ermittelten Gehalte an %, Gesamtmenthol und der gefundenen Bromzahl des Öles wurde nach der Gleichung: $102,5 \times \text{Prozente Menthol} + x(100 - \text{Prozente}) = 100 \times \text{Bromzahl des Öles}$, die Bromzahl des Nichtmentholanteiles berechnet. Es ergab sich, daß Öle amerikanischer u. europäischer Herkunft bedeutend niedrigere Bromzahlen zeigen, als japanisches Öl, dessen Bromzahl etwa 20 Einheiten höher liegt; trotz verschiedenen Mentholgehaltes liegen aber die Bromzahlen gleichartiger Öle ziemlich nahe beieinander. Terpenfreies Öl zeigt bei mittlerem Mentholgehalt eine bedeutend niedrigere Bromzahl als das ursprüngliche Öl. Vergleicht man die berechneten Bromzahlen des Nichtmentholanteiles, so hat englisches Öl die niedrigste Bromzahl (190,9), die billigen japanischen Öle haben die höchsten Bromzahlen (222,6—228,3), während die Werte für die übrigen Öle dazwischen liegen; terpenfreies Öl zeigt eine noch niedrigere Bromzahl des Nichtmentholanteiles als englisches Öl. Vf. glaubt, daß es möglich sein wird, japanisches Pfefferminzöl von anderen Pfefferminzölen durch die höhere Bromzahl und terpenfreies von terpenhaltigem Öl durch Erniedrigung der Bromzahl zu unterscheiden. Die Heranziehung

der Bromwasserstoffzahl zur Beurteilung des Pfefferminzöles ist untunlich, da sie große Schwankungen aufweist.

Nelkenöl. Vf. bestimmt die Bromzahl des ursprünglichen Öles, sowie diejenige der (nach Verseifung des Öles) mit einer bestimmten Menge CCl_4 hergestellten Lsg. der Terpene und berechnet aus diesen Daten den Prozentgehalt an Eugenol, bezw. unverestertem Phenol; er findet, daß die nach diesem Verf. ermittelten Zahlen keine größeren Fehler aufweisen, als die nach der Benzoylierungsmethode erhaltenen, hält aber die Brommethode für einfacher ausführbar als die Benzoylmethode und wegen des Wegfallens jeglicher Korrektur auch für theoretisch unanfechtbar. Die Best. der Bromzahl soll auch brauchbar sein, um Eugenol auf seine Reinheit zu prüfen; sie darf keinesfalls unter 290 liegen.

Eucalyptusöl (von E. Globulus). Die Einw. von Brom auf Cineol ist so minimal, daß man für Cineol die Bromzahl 0 annehmen kann; die Methode der Bromzahlbest. wird also für die Beurteilung cineolhaltiger Öle brauchbar sein, insofern als der Cineolgehalt eines Öles umso größer erscheint, je geringer die Bromzahl gefunden wird. Nach den Unters. des Vf. wäre die Grenze mit höchstens 65—70 zu ziehen; Verfälschung mit einem anderen äth. Öl oder mit phellandrenhaltigem Eucalyptusöl wird an der Erhöhung der Bromzahl bemerkbar sein. Auch zur Beurteilung von Cineol läßt sich die Bromzahl heranziehen: reines, terpenfreies Cineol darf eine höchstens 2 betragende Bromzahl aufweisen.

Ceylon-Zimtöl. Vf. bestimmt sowohl den Gehalt an Zimtaldehyd, als auch an Eugenol nach der Bromzahlmethode; er ermittelt zu diesem Zwecke die Bromzahl des ursprünglichen Öles, diejenige einer mit bestimmter Menge Tetrachlorkohlenstoff hergestellten Lsg. des Öles, der der Aldehyd durch NaHSO_3 -Lsg. entzogen worden ist, und schließlich die Bromzahl der auch vom Eugenol befreiten Tetrachlorkohlenstofflag., und berechnet aus diesen Werten zuerst den Gehalt an Zimtaldehyd, dann den an Eugenol. Wegen der Einzelheiten der Berechnungsweise hier sowohl als auch bei Nelkenöl muß auf das Original verwiesen werden. Nach den vom Vf. gemachten Angaben scheint sich die Bestimmungsmethode als brauchbar zu erweisen.

Mit diesen Beispielen ist die Anwendung der Bromzahlmethode zur Unters. und Wertbest. äth. Öle nicht erschöpft, sie dürfte sich auch auf andere Öle ausdehnen lassen und besonders solche, für welche Beurteilungsverf. bisher fehlten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 267—69. 4/5. 233—85. 11/5. 299—301. 18/5. Wien. Chem.-pharm. Lab. des allgem. österr. Apoth.-Ver.) HELLE.

Technische Chemie.

A. J. J. Vandevelde und F. Leperre, *Über die Selbstreinigung der Flüsse*. Die Arbeit KISSKALTS (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 53. 305; C. 1906. II. 449) „über die Verunreinigung der Lahn und Wieseck durch die Abww. der Stadt Gießen, mit besonderer Berücksichtigung der Brauchbarkeit der üblichen Methoden zur Unters. von Flußverunreinigungen“, veranlaßt die Vff., auf ihre verschiedenen Veröffentlichungen über die Selbstreinigung der Schelde, Spierre, des Schipdonckkanals (Ber. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903. III. 977; C. 1903. I. 1049) hinzuweisen, die bezweckten, nicht nur das von ihnen darin hervorgehobene Prinzip auf seine Richtigkeit zu prüfen, sondern auch festzustellen, an welchem Punkte des beobachteten Flußnetzes sich die stärkste Verunreinigung des W. vorfindet. Vff. führen kurz das Resumé ihrer Resultate an. (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 343 bis 347. Okt. 1906. Gent. Städt. Lab.) PROSKAUER.

Rohland, Über den Erhärtungsprozeß der hydraulischen Bindemittel (Portlandsement, Puzzuolane und Trasse, Romansemente). Nach CANARIS JUN. (Stahl u. Eisen 24. 813; C. 1904. II. 620) verliert der *Portlandsement* seine hydraulischen Eigenschaften, wenn man ihm den freien Kalk entzieht. Nach Vf. (vgl. Vf. „Der Portlandsement vom physikalisch-chemischen Standpunkte“, 1903) ist aber der Kalk im Zement überhaupt nicht frei, sondern im Stadium der verd. festen Lag. mit dem Ton u. der Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd (vielleicht auch als sogen. Adsorptionsverb.) verbunden. Diese Verb. ist durch eine molekulare Durchdringung der Komponenten ausgezeichnet und bei der Sinterung entstanden, woraus sich der im Vergleich mit dem des gewöhnlichen Ätskalkes geringe Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit erklärt. Ist Zement während des Abbindens und Erhärtens mit W. in Berührung, so wird zunächst Ca(OH)_2 abgespalten; in dem Maße aber, wie infolgedessen das W. an OH-Ionen konzentrierter wird, in dem Maße verringert sich die Wrkg. der Hydrolyse und hört schließlich ganz auf. Neben Ca(OH)_2 werden aber noch kolloidale SiO_2 , kolloidales Tonerdehydrat und Eisenoxydhydrat abgespalten, diese Kolloidstoffe werden durch die Ggw. von Elektrolyten, wahrscheinlich durch die abgespaltenen OH-Ionen, unter Aufquellen koaguliert, hemmen ähnlich wie Leim oder Kleister ein weiteres Vordringen des W. in das Innere des Zements und sind somit die Ursache des allmählichen Aufhörens der hydrolytischen Spaltung. *Puzzuolane* und *Trasse* befinden sich, da sie einen natürlichen pyrochemischen Prozeß durchgemacht haben, bereits in einem aufgeschlossenen reaktionsfähigen Stadium. Bei den Eruptivrk. muß auch eine chemische Wasserbindung stattgefunden haben, die von Bedeutung für die technische Verwendung der Trasse ist. Die obersten Schichten derselben, die durch Verwitterung das W. ganz oder teilweise verloren haben, besitzen auch keine oder ganz geringe hydraulische Eigenschaften. Das Rohmaterial der *Romansemente*, tonhaltige Kalksteine, enthält dagegen die Silicate in unaufgeschlossenem, wenig reaktionsfähigem, der Hydrolyse unzugänglichem Zustand, durch das Brennen bei etwa $1170-1210^\circ$ werden der Hydrolyse zugängliche Verbb. gebildet, indem der Kalk in den Zustand der festen Lag. mit SiO_2 , Fe_2O_3 u. Al_2O_3 übergeführt wird. Die Abbindungsgeschwindigkeit der Romansemente ist größer als bei den *Puzzuolanen*, *Trassen* und *Portlandsementen*. — Vf. weist noch zum Schluß darauf hin, wie das Erhärtungsproblem der hydraulischen Bindemittel in seiner Entwicklung alle Phasen der Entfaltung der chemischen Lehren widerspiegelt, bis es auf physikalisch-chemischem Wege seine Erklärung gefunden hat. (Stahl u. Eisen 27. 661—65. 8/5. Stuttgart.) ROTH-Cöthen.

Fr. Juretzka, Gattierung von Zinkblende und Galmei. Vf. gibt ein Beispiel für die Berechnung des Verhältnisses, nach welchem Zinkblende und Galmei zwecks Verminderung des Einflusses schädlicher Beimengungen zu gattieren sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 750—54. 3/5. [11/3.] Stollberg i. Rh.) FRANZ.

H. Claassen, Weitere Untersuchungen über die Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion. Im Anschluß an frühere Unters. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1906. 260; C. 1906. I. 1193) teilt Vf. die Resultate neuerer Verss. mit, welche die früheren Ergebnisse bestätigen. Besonders zeigte es sich, daß bei der Rückführung der sämtlichen, auf $50-60^\circ$ angewärmten Abwässer in die Diffusion der Diffusionsaßf. reiner ist, als bei der übrigen Arbeit. Über die Löslichkeit der in den Schnitzeln verbleibenden Nichtzuckerstoffe konnte Vf. nachweisen, daß die ausgelaugten Schnitzel nach der neuen Arbeitsweise sich stark abpressen lassen, ohne befürchten zu müssen, daß unreinere Preßwässer in die Batterie zurückgeführt werden oder daß wertvollere Nichtzuckerstoffe den Preßlingen entzogen werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 525—30. Mai.) BRAHM.

L. Lattanzi, Über die Verwendung der Melassen in Italien. In dieser Studie erörtert Vf. die Verwendungsmöglichkeiten der Melasse; man kann entweder ihr den darin enthaltenen Zucker noch entziehen, oder aber man verarbeitet sie als Melassefuttermittel oder gewinnt schließlich durch Vergärenlassen und nachfolgende Dest. A. Gerade diese letztere Verwertungsweise eignet sich, wie Vf. des näheren ausführt, am besten für italienische Verhältnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1018—32. 1906. [Juni 1904.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) **BOTH-Cöthen.**

J. Lewkowitsch, Das „Unverseifbare“ im Chrysalidenöl. Zur Ergänzung seiner früheren Unters. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 659; C. 1907. I. 430; vgl. auch Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 51; C. 1907. I. 996) hat Vf. noch festgestellt, daß das Unverseifbare des Chrysalidenöles zum geringeren Teile aus einem KW-stoffe (0,40% des Öles; F. zwischen 54 und 62°), zum größeren Teile aus Cholesterin (2,21% des Öles) besteht; letzteres wurde als solches identifiziert durch Überführung in das Acetat u. Best. des F. nach BÖMER (S. Krystallisation F. 114°) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 552. 1/5. London.) **RÜHE.**

F. J. Pond, Camphersynthesen. Vf. bespricht die verschiedenen Bestrebungen zur technischen Darst. des Camphers, über welche bereits im einzelnen referiert worden ist (vgl. auch C. 1907. I. 853). Ob der synthetisch dargestellte Campher in Zukunft sich gegen den natürlichen wird behaupten können, wird abhängen von dem Preise, zu dem das Naturprod. zu haben sein wird, hauptsächlich aber von demjenigen, den man für das als Ausgangsmaterial dienende Terpentinöl fordert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 383—86. 30/4. [15/2.*] New York.) **HELLE.**

Gustav Drobbeg, Reinigung und Verfeinerung von natürlichem Campher. Die zur Reinigung u. Verfeinerung des natürlichen Camphers herangezogenen Methoden sind die Resublimation, bei der der Campher in den bekannten konkaven Broten gewonnen wird, die Kondensation, bei der man den Campher als mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhält, das dann hydraulisch zu Würfeln u. Tüfeln gepreßt wird, und die Krystallisation, bei der man das Rohmaterial in sd. Bzl. oder PAe. löst und dann den nach Klärung der Lsg. durch Absetzen und Filtrieren auskrystallisierten Campher durch Schleudern trocknet. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des rohen, natürlichen Camphers sind W., Campheröl, Eisen, Sand, Holz etc. Das Campheröl wird in der Hauptmenge schon in Japan vom krystallisierten Prod. getrennt. Von den Verunreinigungen sind am schwierigsten das W. und das Öl zu entfernen, jedoch müssen diese vor der weiteren Reinigung des Camphers beseitigt werden. Das erreicht man dadurch, daß man den Rohcampher entweder, wie das häufig geschieht, in einer Schleuder mit wenig W. wäscht oder ihn hydraulischer Pressung unterwirft; vom H₂O-Gehalte allein läßt er sich durch Stellen über CaCl₂ befreien. W. und Öl lassen sich aus dem Campher auch durch Krystallisation aus Bzl. oder PAe. abtrennen; so vorbereitetes Material eignet sich besonders zur Verfeinerung durch Sublimation. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 381 bis 382. 30/4. [15/2.*] New York.) **HELLE.**

R. C. Schuepphaus, Technische Verwendung von Campher. Zwei Drittel der Gesamtproduktion an Campher werden in der Celluloidindustrie verbraucht; verhältnismäßig kleine Menge von Abfallcelluloid finden Verwendung bei der Fabrikation von künstlichem Leder, Firnis, Billardbällen etc. Die weit verbreitete Annahme, daß Campher in großen Mengen in der Sprengstoffabrikation und zur Erzeugung rauchlosen Pulvers gebraucht wird, ist unbegründet; sie ist unzweifelhaft

wohl durch die Veröffentlichung der ersten NOBELschen Patente veranlaßt worden.
(Journ. Soc. Chem. Soc. Ind. 26. 333. 30/4. [15/2*.] New York.) HELLE.

L. Kuchel, *Die Erzeugung des Acetylen dissous und die Verwendung desselben in der Industrie.* Vf. beschreibt die Verdichtung des Acetylens mit Hilfe von Aceton, das in porösen Substanzen aufgesaugt ist, und die Verwendung desselben bei der autogenen Schweißung. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 117—21. 1/5. [26/1*.] Wien.) FRANZ.

Patente.

Kl. 22f. Nr. 182454 vom 20/5. 1905. [18/3. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen.* In Wasser, in Fetten u. in Ölen l. Salze organischer Farbbasen werden erhalten, wenn man *fettsaure* oder *ölsaure* Farbbasen, z. B. *fett- oder ölsaures Methylviolett 6 B, Viktoriablau, Rhodamin etc.*, mit den wss. Lsgg. der *Alkalisalze der Bensylanilinsulfosäuren* oder ihrer Homologen (*Bensyltoluidin*, bzw. *Bensylxylyliden-sulfosäuren*) mischt. Die Lsg. kann beliebig weit mit W. verd. werden, sie läßt sich aber auch mit Fetten, Ölen und Firnissen homogen vermischen und eignet sich, dank diesem Verhalten, in hervorragender Weise für gewisse färbereitechnische Zwecke, so z. B. zum *Schönen von Buchdruckfarben.*

Kl. 22g. Nr. 180680 vom 2/12. 1904. [29/1. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzielung eigenartiger Farbwirkungen auf Materialien verschiedenster Art.* Diese neuen bronzierenden Farbwirkungen werden erhalten, wenn man solche *Azofarbstoffe*, welche in wl. Form Metallglanz zeigen, nach den üblichen Verf. der Fixierung von Bronzen u. Farblacken verwendet. Außer dem Metallglanz kommt bei diesen Farbstoffen noch ihre eigentliche Farbstoffnatur zur Geltung, u. dies führt zu einer Doppelwirkung, welche vermöge ihrer Schönheit und Eigentümlichkeit einer vielfachen Anwendung fähig ist, so besonders auch da, wo bisher Farblacke und Bronzen gesondert Verwendung finden. Werden z. B. derartige Bronzelacke auf gebogene Flächen oder auf in verschiedenem Winkel zueinander geneigte Flächen aufgetragen, so macht sich an den Stellen, welche das Licht direkt ins Auge zurückwerfen, der Metallglanz bemerkbar, während die dunklen Stellen ein eigentümliches Leuchten der Farbe als solche erkennen lassen. Auf Tapeten, z. B. mit erhabenen gepreßten Mustern, ist die Wirkung besonders schön. Andere schöne Effekte lassen sich erzielen, wenn die neuen bronzierenden Lacke nicht über die ganze Fläche, sondern in Mustern (Streifen, Flecken u. dgl.) aufgetragen werden, und man dabei den Grund in anderer, z. B. in derjenigen Farbe hält, welche der Farbe des Glanzes komplementär ist, so daß sich die beiden Effekte gegenseitig verstärken. Auch durch gleichseitige Verwendung verschieden gefärbter oder in verschiedenen Metalltönen schimmernder Salze desselben Farbstoffes lassen sich neue eigenartige Wirkungen erzielen. Verwendung finden daher die neuen Farblacke besonders zur Herst. von *Anstrichfarben* in der *Tapetenfabrikation*, zur Herst. von *Buntpapier*, von bedruckten und *gespritzten* Papieren aller Art. Folgende Azofarbstoffe kommen für das neue Verf. in Betracht: p-Nitranilino-sulfosäure (dias.) + β -Naphthol (Pat. 128456, vgl. C. 1903. I. 550). p-Nitranilino-o-benzylsulfosäure (dias.) + β -Naphthol (Pat. 150366, vgl. C. 1904. I. 1307). Ben-

sidin (tetras.) + 2 Mol. β -Naphtholdisulfosäure-2,3,6. p-Nitranilin (dias.) + β -Oxy-naphthoesäure (F. 216°). p-Nitranilin-o-carbonsäure (dias.) + β -Naphthol. p-Amino-salicylsäure (dias.) + β -Naphthol. Anilin (dias.) + β -Oxy-naphthoesäure (F. 216°). p-Nitranilin-o-sulfosäure (dia.) + β -Naphthol, reduziert.

Kl. 22g. Nr. 181192 vom 12/9. 1905. [7/2. 1907].

August Wilkening, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines Leinölersatzes*. Zur Herst. eines Leinölersatzes, der zur Grundierung von mit Ölfarben zu streichenden Wänden bestimmt ist, werden grüne *Ölseife*, *Bernsteinlack*, *Sikkativ* u. W., etwa im Verhältnis von 25:17:3:55, miteinander vermischt und gekocht.

Kl. 22h. Nr. 181193 vom 18/3. 1903. [16/2. 1907].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der österreichischen Anm. vom 3/3. 1903 anerkannt.)

Wladislaus Leppert, Warschau, Moses Rogovin, Wien u. Albert Rudling, Wandsbeck bei Hamburg, *Verfahren zum Kochen von trocknenden Ölen für sich allein oder in Gemisch mit Harzen u. dgl. unter Luftabschluß*. Zur Abkürzung der Kochdauer soll das Kochen der trocknenden Öle nun unter Anwendung von Vakuum erfolgen. Dabei ist die Temperatur langsam und stufenweise zu erhöhen von etwa 150—180° auf 200—250° u. schließlich längere Zeit auf 300—340°. Das Prod. der Vakuumkochung ist ein hellgelber, sehr angenehm mildriechender und dicker *Firnis*, in seiner Konsistenz etwa der unter dem Namen „starker Firnis“ bekannten Handelsqualität entsprechend, der schnell und sicher erhärtet, ohne nachzukleben.

Kl. 23a. Nr. 180207 vom 25/4. 1906. [23/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170543 vom 11/9. 1902; vgl. C. 1906. II. 730.)

Carl Kaas, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Kienöl*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß an Stelle der wss. Alkalien, bzw. Erdalkalien trockenes Alkali, bzw. Erdalkali zur Anwendung kommt.

Kl. 23a. Nr. 180499 vom 14/3. 1905. [1/2. 1907].

Albert Hesse, Deutsch-Wilmerdorf, *Verfahren zur Entfernung der schlecht riechenden Bestandteile aus Kienölen und in gleicher Weise gewonnenen Harzdestillationsprodukten*. Russisches, polnisches und andere Terpentinöle (richtiger Kienöle), ebenso das *amerikanische Holsöl* (wood oil), besitzen im Gegensatz zu dem französischen und amerikanischen Terpentinöl infolge ihres schlechten Geruches einen geringeren Handelswert wie diese. Es gelingt nun, die schlecht riechenden Bestandteile dadurch zu entfernen, daß man die eventuell in bekannter Weise mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxyd vorgereinigten Öle unter Zusatz kleiner Mengen eines *Alkali- oder Erdalkalimetalles* mit oder ohne Anwendung von Vakuum destilliert. Da durch die Einw. der genannten Metalle die den unangenehmen Geruch verursachenden Bestandteile in nicht flüchtige Verbb. übergeführt werden, so erhält man bei eventueller Wiederholung des Verf. ein von den schlecht riechenden Verbb. völlig freies Destillat.

Kl. 23a. Nr. 180719 vom 27/1. 1905. [14/2. 1907].

Sohimmel & Co., Mittitz b. Leipzig, *Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche*. Zur Herst. künstlicher Wohlgerüche werden künstliche oder natürliche Riechstoffe bzw. Mischungen derselben nunmehr anstatt mit tierischem Moschus, mit dem aus dem rohen *Moschusöl* durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge gewonnenen *Muscon* vermischt. Dieses *Keton*, $C_{15}H_{22}O$, vom K_p 142—145°,

D_{20}^{25} 0,9268—0,9320 u. dem Brechungsindex $n_D^{25} = 1,4790$ wird in reinem Zustande oder in einem Grade der Reinheit, welcher mindestens der aus dem rohen Moschusöl bei der Vakuumdestillation erhältlichen Fraktion von F. 105—158° entspricht, verwendet. Das in A. in jedem Verhältnis 1, in W. swl. Keton geht mit substituierten Ammoniakten, z. B. Semicarbasid, Hydroxylamin etc. Verbb. ein; charakteristisch ist das Semicarbasen, F. 133—134°, weiße feine geruchlose Krystalle.

Kl. 23a. Nr. 181400 vom 30/11. 1904. [5/3. 1907].

Halvor Breda, Charlottenburg, *Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salsen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen*. Anstatt des bisher zu diesem Zweck benutzten Acetons werden nunmehr seine zwischen 67 u. 170° sd. Homologen, und zwar bei solchen Temperaturen verwendet, daß ein Mitlösen der Seifen nicht stattfindet. Letzteres ist darin begründet, daß in der Kälte, bzw. bei nur wenig erhöhter Temperatur die Lösungsfähigkeit der höheren Ketone für Fette mit steigendem Mol.-Gew. zunimmt, und die Lösungsfähigkeit für W. und wasserlösliche Substanzen mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt.

Kl. 23a. Nr. 181401 vom 19/3. 1905. [7/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181400 vom 30/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Halvor Breda, Charlottenburg, *Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salsen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen*. Das Verf. wird nun dahin abgeändert, daß die höher sd. Homologen des Acetons bei solchen Temperaturen angewendet werden, daß außer den Fetten sich auch die Seifen lösen, worauf letztere dann durch Abkühlen wieder ausgeschieden werden. Um dem Gelatinieren der erkaltenden Lsg. vorzubeugen, werden niedrig sd. Ketone den höher sd. zugesetzt.

Kl. 23b. Nr. 180637 vom 12/7. 1905. [7/2. 1907].

Philipp Porges, Wien, und **Richard Neumann**, Brünn, *Verfahren zur Abscheidung von Paraffin aus Paraffinölen*. Die Abscheidung des Paraffins geschieht mittels in das Paraffinöl eintauchender scheibenförmiger Kühlelemente, von welchen das an ihnen abgeschiedene Paraffin mittels Schab- oder Rührwerke zwecks Erzielung einer möglichst großen Kühlwirkung beständig entfernt wird.

Kl. 26a. Nr. 181126 vom 14/1. 1905. [21/2. 1907].

Ernst Trainer, Wolfach, *Verfahren zur Gas- und Koksbereitung aus der Abfallauge der Sulfite-Cellulose-Fabrikation durch Abdampfen der mit Alkali- oder Erdalkaliverbindungen versetzten Lauge und Destillieren des in siegelförmige Stücke gepreßten Abdampfückstandes*. Anstatt die Lauge vor dem Eindampfen wie bisher mit Holzkohlenpulver zu vermischen, werden der mit Alkali- oder Erdalkaliverbb. versetzten Lauge nunmehr fein verteilte Braunkohle oder magere Steinkohle u. ev. noch solche anorganische Verbb. zugefügt, welche, wie Silicate, während des Vergasungsprozesses verschlacken können, um dadurch dem verbleibenden Koks größere Festigkeit zu verleihen, während andererseits ein besseres Gas als bisher erzielt wird.

Kl. 26a. Nr. 181063 vom 29/4. 1906. [21/2. 1907].

Gewerkschaft Messel, Grube Messel bei Darmstadt, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasgemengen*. Das Verf. beruht auf der Fähigkeit der wasserlöslichen Eisenoxydsalze organischer Oxy-carbonsäuren, namentlich der Milchsäure, Schwefelwasserstoff zu Schwefel zu oxydieren und dabei Eisenoxydsalze zu liefern, die von Luftsauerstoff auch bei Anwesenheit von freier Oxyssäure zurück-

oxydiert werden, was bei den anorganischen Eisenoxydulsalzen, namentlich bei Anwesenheit freier Mineralsäure, wie sie bei der Reduktion der Oxydsalze entsteht, nur äußerst langsam geschieht. Daraus ergibt sich das Verf., welches namentlich zur Reinigung von *Leuchtgas* dienen soll, ohne weiteres.

Kl. 26a. Nr. 181384 vom 30/6. 1905. [20/2. 1907].

Franz Brunck, Dortmund, *Verfahren zur Entteerung der heißen Gase der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl. zum Zwecke der Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks in fester Salsform durch Waschen mit konzentrierter Säure*. Um den Teer vor dem Eintritt der h. Gase in die S. zu entfernen, werden die Gase nunmehr vor dem Zusammentreffen mit der S. bei einer Temperatur *sentrifugiert*, welche die Kondensation ihres Gehaltes an Wasserdämpfen anschließt: Auf diese Weise werden die Gase so weit von Teer befreit, daß sich im Säurewascher nur noch eine sehr geringe Teermenge und dabei in so dünnflüssigem Zustande ausscheidet, daß sie rasch abfließen kann.

Kl. 26a. Nr. 181846 vom 20/9. 1904. [13/3. 1907].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation oder Vergasung von Brennstoffen durch Behandlung mit Säure oder saurer Lauge unter vorheriger Teerabscheidung*. Um ein Verdünnen des Säurebades zu verhindern, werden die zwecks rationeller Teerabscheidung entsprechend abgekühlten Gase, zweckmäßig mittels der überschüssigen Wärme der Rohgase oder durch Abhitze, wieder so hoch erhitzt („überhitzt“), daß der Konzentrationsgrad der S. oder sauren Lauge nicht durch Wasserabscheidung beeinflußt wird. Daher können die durch Kondensation des schon im Rohgase an S. gebundenen Ammoniaks mit dem Kondenswasser geb. Salzlsgg. zweckmäßig nach vorheriger Eindampfung, in bekannter Art in einer Destillierkolonne mit Kalk und Wasserdampf abgetrieben, und deren Dämpfe in das Sättigungs-(Säure-)bad eingeleitet werden.

Kl. 28a. Nr. 181727 vom 26/9. 1905. [5/3. 1907].

Arthur Weinschenk, Mainz, *Verfahren zum Entkalken von Häuten*. Bei Entfernung der alkal. Enthaarungsmittel (Kalk, Schwefelnatrium) mittels organischer SS., wie Essigsäure und Milchsäure, tritt leicht eine *Schwellung der Häute* ein; um dies zu verhindern, werden nunmehr zu den bisher verwendeten, wasserlösliche Kalksalze bildenden Carbonsäuren so viel *Pyridin* oder dessen *Homologe* der *Pyridin-* und *Chinolinreihe* zugesetzt, bis die Fl. Methylorange nicht mehr rötet. Es wird auf diese Weise mit Leichtigkeit ein Säuregrad erreicht, welcher nicht mehr schwellend wirkt.

Kl. 29b. Nr. 180387 vom 9/7. 1905. [24/1. 1907].

Oswald John, Cöthen, Anh., u. Heinrich Wollheim, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Aufschließung und Bleichung von Torffasern*. Zur Gewinnung einer Torffaser von heller Farbe und großer Weichheit wird nunmehr die mit verd. *Flußsäure* aufgeschlossene und darauf gut ausgewaschene Torffaser mit *Wasserstoffsuperoxyd* gebleicht.

Kl. 29b. Nr. 181784 vom 31/1. 1905. [11/3. 1907].

Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G., Kelsterbach a/M., *Verfahren zur Herstellung geschlossener roßhaarähnlicher Fäden aus Abfällen von gewirnten Kunstfäden mittels gelöster Nitrocellulose oder Cellulose*. Um aus Abfällen gewirnter Kunstfäden geschlossene roßhaarähnliche Faden herzustellen, wird zunächst die vor-

handene Zwirnung derartiger Abfälle durch entgegengesetzte Drehung (*Aufswirnung*) aufgehoben, worauf die Fäden in an sich bekannter Weise mit gel. Nitrocellulose (*Kollodium*) oder Cellulose (Lsg. von *Cellulose in Kupferoxydammoniak* oder *Chlorsink*, *Viscose* oder *Celluloseacetat*) zum Zweck einer festen gleichmäßigen Vereinigung getränkt werden.

Kl. 30h. Nr. 180789 vom 15/8. 1905. [28/1. 1907].

Ludwig Sensburg, München, *Verfahren zur Überführung von Catechin in Catechugerbedüre*. Um eine möglichst gleichmäßige Erwärmung (150—160°) des Catechins zwecks Überführung desselben in *Catechugerbedüre* zu erzielen, wird reines Catechin oder catechinhaltiges Catechu, in eine geschmolzene, aus einem beliebigen Harze, wie *Kolophonium*, *Mastix*, *Burgunderharz* mit oder ohne Zusatz von *Stearin*, *Paraffin*, *Wachs*, *Guttapercha* oder ähnlichem bestehende *Harzmasse* eingebettet, erwärmt. Man vermeidet dadurch gleichzeitig das Dunkelwerden des Catechins und erhält dasselbe in feinsten Verteilung in der Harzmasse eingebettet, welche sich besonders als *Kaumasse* zur Behandlung von *Mund- und Zahnkrankheiten* eignet, da die wirksame Substanz ganz allmählich und stetig aus der unlöslichen *Kaumasse* herausgelöst wird.

Kl. 30h. Nr. 181258 vom 18/8. 1905. [7/2. 1907].

Georg Hirsch, Halberstadt, *Verfahren zur Herstellung klarbleibender Mischungen starker wässriger Lösungen von Quecksilberoxycyanid und Acoin*. Beigabe von *Di-p-anisyl-p-phenylguanidinchlorhydrat* (*Acoin*, von HEYDEN) nimmt den gegen *Syphilis* erfolgenden *Quecksilberoxycyanidinjektionen* die Schmerzhaftigkeit, indessen wird in konzentrierten Lsg. des Medikaments sofort ein Nd. erzeugt, so daß das Gemisch nicht benutzbar ist. Dies wird nun dadurch vermieden, daß vor der Vermischung mit der wss. Acoinlsg. geringe Mengen *Sals-* oder *Salpetersäure* oder einer analog wirkenden S. zugesetzt werden.

Kl. 32h. Nr. 182266 vom 16/3. 1906. [21/3. 1907].

Hugo Allendorf, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von dunklem Glase aus Braunkohlensasche*. *Magnesia-* und *Tonerdegehalt* der *Braunkohlensasche* verhindern die Anwendung größerer Mengen derselben als *Färbemittel von Glas* (DRP. 126728). Um dies zu ermöglichen, werden nunmehr aus der mit W. angerührten und sedimentierten Asche die *magnesia-* und *tonerdehaltigen* Schichten entfernt, und es wird nur noch das verbleibende Gemisch von *Eisenoxyd* und *Kalk*, sowie der verbleibende Sand mit den nötigen Zuschlägen auf *dunkles Glas* verarbeitet.

Kl. 34i. Nr. 182405 vom 7/2. 1904. [12/3. 1907].

Ottillie Beck geb. Massinger, Regensburg, *Verfahren zur Herstellung von wärmeisolierenden Gefäßen oder dergl. aus Metall nach Art der Dewar-Weinholdtschen*, bei denen der äußere Mantel mit dem inneren durch ein Zwischenstück aus wärmeisolierendem Material verbunden ist. Zur bequemen Herst. einer dauerhaften luftdichten Verb. der beiden Metallgefäße wird zwischen äußeres und inneres Gefäß ein Ring aus einer M. von ungefähr demselben Ausdehnungskoeffizienten wie dem des Metalls (z. B. Glasfluß, Email u. dergl.) eingeschmolzen.

Kl. 39a. Nr. 180556 vom 22/8. 1905. [31/1. 1907].

S. Axelrod, Oberschöneweide b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kautschukwaren aus Lösungen*. Um bei dem Verf. zur Herst. von Kautschukwaren durch wiederholtes Eintauchen des die Form gebenden Gegenstandes in Kautschuklösungen auch schwer flüchtige Lösungsmittel verwenden zu können, wird nun die

durch Auftragen der Kautschuklg. auf dem Gegenstand erzielte Schicht mit Kautschukfällungsmitteln, wie z. B. Aceton, A. oder dergl. in Berührung gebracht. Das Lösungsmittel löst sich in denselben, und der Kautschuk wird zu gleicher Zeit als dünne Haut gefällt. Nach dem Trocknen des Fällungsmittels, was in der Regel nur einige Minuten dauert, kann die nächste Tauchung erfolgen etc.

Kl. 39b. Nr. 180150 vom 7/9. 1904. [16/1. 1907].

Julius Neilson, Hannover-Linden, *Verfahren zum Regenerieren von Gummiabfällen aller Art*. Abfälle von vulkanisierten Gummiarten (Kautschuk, Gutta-percha oder dergl.), auch von Hartgummi, werden bei geeigneter Temperatur (200—300, bzw. 80—130°) in Harzöl (F. 300—360°) gel. und die nicht gel. Stoffe, ein Teil der Harze und des Schwefels, sowie die mineralischen, bzw. vegetabilischen Bestandteile (Gewebe oder dergl.) durch Filtrieren abgetrennt. Aus dieser gereinigten Kautschuklg. wird sodann der Kautschuk mittels eines Ketons, z. B. Aceton, welches das Harzöl, sowie die noch vorhandenen Verunreinigungen, wie Harz, Pech, Schwefel oder dergl., löst, ausgefällt.

Kl. 40a. Nr. 180307 vom 8/8. 1903. [18/1. 1907].

O. Frölich, Berlin, *Verfahren der Zugutmachung kupferkieshaltiger Erze durch Erhitzung ohne oder mit geringer Luftzufuhr und unter Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels*. Die Auslaugung des durch Röstung für den gewöhnlichen Auslaugprozeß vorbereiteten Kupferkieses wird nun wesentlich erleichtert, wenn die Erhitzung desselben ohne oder mit geringer Luftzufuhr unter Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels erfolgt. Es wird dabei der Kupferkies vermutlich in eine andere, Kupfererzulfür enthaltende Verb. übergeführt, welche von den üblichen Kupferlösungsmitteln viel leichter und energischer angegriffen wird als Kupferkies.

Kl. 40. Nr. 180981 vom 8/1. 1905. [9/2. 1907].

Gustav Stolzenwald, Ploest, Rumänien, *Verfahren zur Zugutmachung von sinkhaltigem Gut unter gleichzeitiger Ausnutzung des in Zinkhüttenrückständen enthaltenen Zink- u. Kohlenwasserstoffgehaltes*. Nach diesem Verfahren wird ein Gemisch aus sinkhaltigem Gut und Zinkhüttenrückständen im Fortschaufelungs-Ofen ohne weiteren Zusatz erhitzt.

Kl. 40a. Nr. 181409 vom 8/12. 1905. [21/2. 1907].

Robert Goldschmidt, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von solchen Metallen, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, durch Erhitzen von geeigneten Verbindungen dieser mit Zuschlägen in einer Stickstoffatmosphäre*. Die Reduktion schwer reduzierbarer Oxyde, insbesondere die der seltenen Erdmetalle in Ggw. von überschüssigem Magnesium in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre und Zersetzung des gebildeten Hydrids oder Nitrids zwecks Gewinnung schwer schmelzbarer oxydfreier Metalle ist bekannt. Dieses Verf. wird nun dahin abgeändert, daß man geeignete Verbb. solcher Metalle, z. B. ihre Halogenverbb., mit solchen als Zuschläge verwendeten Metallen (Hilfsmetallen), z. B. Eisen oder Aluminium, in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, welche mit dem Halogen oder dergl. flüchtige, bzw. exothermische Verbb. bilden, worauf das entstandene Nitrid in der bekannten Weise in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird. Hierbei wird unter Entstehung von Ammoniak das zu gewinnende Metall in rein metallischer Form gewonnen. Auf diese Weise lassen sich alle Metalle der ersten drei Gruppen in rein metallischem Zustande aus ihren Verbb. abspalten. Der Prozeß wird durch Gleichungen 1—3 für ein zweiwertiges, durch Gleichung 4 u. 5 für ein einwertiges zu gewinnendes Metall ausgedrückt:

1. $3 \text{MCl}_2 + 3 \text{Fe} + 2 \text{N} = \text{M}_3\text{N}_2 + 3 \text{FeCl}_2$;
2. $3 \text{MCl}_2 + 2 \text{Al} + 2 \text{N} = \text{M}_3\text{N}_2 + 2 \text{AlCl}_3$;
3. $\text{M}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 3 \text{M} + 2 \text{NH}_3$;
4. $3 \text{MCl} + \text{Al} + \text{N} = \text{M}_3\text{N} + \text{AlCl}_3$;
5. $\text{M}_3\text{N} + \text{H}_2 = \text{NH}_3 + 3 \text{M}$.

Natürlich lassen sich beide Phasen des Verf. auch in eine zusammenlegen, indem man die Erhitzung des zu gewinnenden Metalls mit einem Hilfsmetall (Eisen oder Aluminium) gleich in einer *Stickstoff-Wasserstoffatmosphäre* vornimmt.

Kl. 40 a. Nr. 182478 vom 16/3. 1906. [16/3. 1907].

Clinton Paul Townsend, Washington, *Verfahren zur Reduktion sulfidischer Erze, namentlich von Bleiglans, mittels Elektrolyse unter Anwendung eines schmelzflüssigen Halogensalzes als Elektrolyten, in welchen die Erze eingetragen werden.* Das bei diesem Verf. bisher als schmelzflüssiger Elektrolyt benutzte Blei- oder Zinkchlorid wird nunmehr durch ein solches Salz eines elektropositiven Metalls ersetzt, welches, wie *Halogenalkali*, bezw. *Halogenerdalkali*, das Erz, insbesondere *Bleiglans*, nicht unmittelbar eingreift, während in ihm das Erz mit der Kathode in Berührung gebracht wird. Dabei läßt man vorteilhaft das zu reduzierende Erz unterhalb des Elektrolyten auf geschmolzenem Metall, insbesondere dem reduzierten Metall, schwimmen.

Kl. 42 k. Nr. 182414 vom 24/2. 1906. [16/3. 1907].

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., *Manometer zur Messung kleiner Drücke.* Auf die sehr empfindliche, weil sehr dünne Membran dieses Manometers wirken zwei mit ihren einander gegenüberliegenden Enden unmittelbar auf die Membran aufliegenden Spiralfedern von entgegengesetzten Seiten ein. Die Membran selbst besteht aus einem mit sehr kurzen Wellen versehenen und dann noch einmal in größeren Wellen gebogenem Metallblech.

Kl. 42 l. Nr. 182326 vom 1/3. 1906. [19/3. 1907].

Hausmann A.-G. Schweiz. Medizinal- u. Sanitätsgeschäft, St. Gallen, *Verfahren zur annähernden Bestimmung des Urinsuckergehaltes.* Der vorher anderweitig auf das Vorhandensein von Zucker untersuchte Harn wird mit Kali- oder Natronlange gekocht und die Färbung dieses Harns mit der einer Normalfl. verglichen. Bei entsprechender Verdünnung werden dann beide Fl. die gleiche Farbe aufweisen, und der Gehalt an Zucker wird durch die Menge des Wasserszusatzes festgestellt, bezw. läßt sich auch gleich an einer Skala direkt ablesen.

Kl. 42 l. Nr. 182415 vom 15/4. 1906. [15/3. 1907].

Artur Kröner, Leipzig, *Verfahren zur Bestimmung der Gasdichte durch aerostatische Druckmessung.* Dieses Verf. zur fortlaufenden selbsttätigen Bestimmung der Dichte von strömenden Gasen, im besonderen des *Kohlensäuregehaltes von Verbrennungsgasen* beruht auf der Messung des Unterschieds der statischen Drucke zweier Gassäulen von gleicher Höhe.

Kl. 48 b. Nr. 180940 vom 2/12. 1905. [2/2. 1907].

Friedrich Hardenberg und Otto Beier, Oelde, Westf., *Verfahren und Vorrichtung zum Übersiehen von Metallgegenständen mit Metallen oder Legierungen im Schmelztiegel.* Um die Berührung der zu übersiehenden Gegenstände mit den mechanischen Verunreinigungen des Metallbades zu verhindern, wird der Schmelztiegel durch einen die Gegenstände aufnehmenden und die Unreinigkeiten des Metallbades zurückdrängenden, trichterförmigen und oben verschließbaren Einsatz (einer

Art zweitem, unten offenen Tiegel) abgeschlossen. Hierbei wird gleichzeitig der Druck der eingeschlossenen Gase zur Hervorbringung gleichmäßiger Metallüberzüge nutzbar gemacht.

Kl. 28a. Nr. 181737 vom 11/11. 1905. [23/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170085 vom 20/10. 1903; vgl. C. 1906. II. 837.)

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin weiter ausgebildet, daß das Glühen und Abschrecken im Bereiche eines Temperaturintervalles erfolgt, das durch eine 10° unter dem E. gelegene Temperaturgrenze einerseits und durch eine 30° unterhalb des für die betreffende Legierung gefundenen kritischen Punktes β (*Recalescenzpunkt*) gelegene Temperaturgrenze andererseits bestimmt ist.

Kl. 48a. Nr. 182421 vom 7/2. 1906. [14/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 183545 vom 9/8. 1904; vgl. C. 1905. II. 1704.)

Albert Lang, Karlsruhe, Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Oberfläche des Aluminiums, durch solche Metallverbindungen zur Oxydation gebracht wird, die zugleich farbige Ndd. bilden oder vollständig zu Metallndd. reduziert werden können, wie z. B. die Metallechloride, nach deren Fixierung, z. B. durch Glühen, Färben, Lacke oder galvanische Ndd. auf die Oberfläche aufgebracht werden können.

Kl. 53c. Nr. 180557 vom 11/7. 1905. [28/1. 1907].

Friedrich Keller, Bingen a. Rh., Verfahren zur Konservierung von frischem Eigelb. Der Verwendung des Methylalkohols als Konservierungsmittel für ausgeschlagenes frisches Eigelb steht der Umstand entgegen, daß schon 8—10%, das Eigelb zum Gerinnen bringen; dies soll nun durch einen Zusatz solcher Stoffe verhindert werden, welche, wie Neutralsalze, Alkalien, Alkalicarbonate oder auch SS, das im Eigelb enthaltene *Ovovitellin* zu lösen geeignet sind.

Kl. 53c. Nr. 181075 vom 17/7. 1904. [31/1. 1907].

Franz Mráz, Prag, Konservierungsmasse zum Übersiehen von Nahrungsmitteln. Einen festen u. schnell erhärtenden Überzug zwecks Konservierung von Nahrungsmitteln, der nicht saftentziehend wirkt, Geschmack u. Aroma nicht beeinträchtigt u. gesundheitsunschädlich ist, erhält man, wenn man der *Glyceringelatine Knochenmehl* zusetzt.

Kl. 53c. Nr. 179822 vom 14/8. 1904. [29/1. 1907].

Alexander Siohler, Leipzig, Verfahren zur Fettbestimmung in Milch. Bei der *alkalibutyrometrischen Fettbest.* in Milch soll nun *Isobutylalkohol* mit oder ohne Zusatz von fettlöslichen Farbstoffen als fettlösendes Mittel anstatt des bisher benutzten Amylalkohol, vor dem er Vorzüge besitzt, angewendet werden.

Kl. 53c. Nr. 181051 vom 16/9. 1904. [2/2. 1907].

Paul Funke & Co., Berlin, Verfahren zur volumetrischen MilCHFettbestimmung durch alkalische Lösungen. Um bei der MilCHFettbestimmung unter Verwendung alkal. Legg. eine Bräunung des Milchsuckers zu verhindern, wird neben den alkal. Legg. *Borsäure* verwendet.

Kl. 53c. Nr. 181918 vom 8/3. 1905. [9/3. 1907].

Rudolf Emmerich, München, Verfahren zur Verbesserung der Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit von sterilisierter Milch. Bei der Sterilisierung der Milch durch an-

haltendes Kochen werden auch die bei der Milchverdauung eine wichtige Rolle spielenden Enzyme, z. B. *Katalase*, *Oxydase* etc. vernichtet. Um die sterilisierte Milch nun wieder verdaulich zu machen, wird ihr vor dem Genuße eine keimfreie Lsg. der genannten Enzyme, die event. noch *Labferment*, ein *proteolytisches Ferment* und ein *bakteriolytisches Enzym* enthält, zugesetzt. Die Patentschrift gibt eine ausführliche Anweisung zur Herst. einer solchen Lsg.

Kl. 53i. Nr. 181965 vom 5/3. 1905. [7/3. 1907].

Willem Jansen Jan Hendrikzoon, S'Gravenhage, *Verfahren zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln aus Lösungen von Bluteiweißstoffen, insbesondere aus Blutserum*. Zur Herst. dieser Nährpräparate, insbesondere aus Blutserum, werden die genannten Legg. (Blutserum nach Zusatz einer geringen Menge Alkali zwecks Bindung der übelriechenden Fettsäuren) im Vakuum bei einer zur Koagulation nicht ausreichenden Temperatur bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, worauf der erhaltene Sirup zwecks Entfernung der Blutsalze, des Harnstoffs und seiner Verbindungen und dergleichen der Dialyse unterworfen, die gewonnene Eiweißlösung mittels Ozon sterilisiert und entfärbt und das erhaltene Prod. in bekannter Weise unter Zusatz von Mehl, Fruchtsäften, Zucker und dergleichen zu Nahrungs- und Genußmitteln verarbeitet wird.

Kl. 57b. Nr. 180947 vom 26/9. 1905. [5/2. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zur Überführung von Bildern aus Kobaltoxydverbindungen in Bilder aus Manganooxydverbindungen*. Die Tonung der Kobaltbilder bietet Schwierigkeiten; um diese zu vermeiden, werden dieselben nunmehr durch Behandlung mit einer Lsg. von *Maganooacetat* oder einem anderen Manganoosalz, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkaliacetat, in Bilder aus Manganooxydverbindungen übergeführt, welche dann in bekannter Weise mit geeigneten Farbstoffbildnern, insbesondere Amininen, deren Derivaten und Salzen, gefärbt werden. Beide Operationen lassen sich auch vereinigen, indem ein mit einem Manganoosalz versetztes Farbstofftonbad zum Tonen der Kobaltbilder benutzt wird.

Kl. 57b. Nr. 180948 vom 13/10. 1905. [3/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157411 vom 23/8. 1903; vgl. C. 1905. I. 639.)

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz, *Verfahren zur Überführung von Silberbildern in Bilder aus höheren Oxyden des Mangans sowie zum Tonen von Silberbildern*. Die Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Pat. 161406 (vgl. C. 1905. II. 870) werden nun dahin abgeändert, daß an Stelle der nur schwierig darstellbaren Manganisalze, *Manganosalze* zur Ersetzung des Silbers durch Manganooxydverb. verwendet werden; zu dem Ende werden die Bromsilberbilder, Positiv oder Negativ, in ein Bad eines Manganoosalzes und Ferricyankalium eingetaucht, wodurch sich an Stelle des Silbers im Bilde *Manganoferricyanid* bildet.

Kl. 78a. Nr. 180587 vom 3/1. 1906. [28/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180052 vom 28/9. 1905; vgl. C. 1907. I. 1083.)

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., *Verfahren zur Regenerierung von Abfallsäure durch Elektrolyse*. Das Verf. des Hauptpat. zur Konzentration verd. Salpetersäure wird nun zur *Auffrischung der Nitrierabfallsäure* in der Weise benutzt, daß dieselbe als Anodenflüssigkeit dient, während als Kathodenflüssigkeit verd. Salpetersäure verwendet wird.

Kl. 78a. Nr. 180685 vom 23/5. 1902. [28/1. 1907].

Christian Emil Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Gelatinierung von Nitro-*

glycerin. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß zur Gelatinierung von Nitroglycerin, nicht Kollodiumwolle, verwendet wird, sondern eine *Lsg. von kolloiden Stoffen* (z. B. *Leim, Gelatine* oder dergl.) in hierzu geeigneten Fl., welche einen höheren Kp. haben als W. Ein für diese Zwecke vorzüglich geeignetes Lösemittel ist z. B. *Glycerin*, welches Leim in genügender Menge löst. Die *Lsg. des Leimes* in Glycerin erfolgt in der Wärme unter stetem Umrühren. Nach Erhaltung vermag die *Leimgelatine* gleichfalls bei gutem Umrühren unter Erwärmen bis zur fünf-fachen Menge *Nitroglycerin* aufzunehmen und festzuhalten. Es entsteht auf diese Weise eine sähe, seidenglänzende Gelatine, welche in jeder Beziehung dasselbe äußere Verhalten zeigt wie die aus Kollodiumwolle u. Nitroglycerin hergestellten Gelatines und welche sich in derselben Weise als Sprenggelatine u. zur Herst. von Gelatine-dynamit und anderen plastischen Sprengstoffen verwenden läßt.

Kl. 78 e. Nr. 180724 vom 2/12. 1904. [29/1. 1907].

Hermann Schöneweg, Goffontaine (Rheinprovinz), *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem Pulver*. Das Verf. zur Herst. von rauchschwachem Pulver besteht darin, daß *Trinitrotoluol* und *Pikrinsäure* in h. A., Bzl. oder sonstigem geeigneten Lösungsmittel gelöst und dann mit *Nitrocellulose* gemischt u. getrocknet werden; dabei kann die Pikrinsäure durch *Trinitrokresol* ersetzt werden.

Kl. 78 e. Nr. 181385 vom 19/3. 1904. [4/3. 1904].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg b. Potsdam, *Verfahren zur Darstellung von Dinitroglycerin*. Das Verf. zur Darst. von *Dinitroglycerin* besteht darin, daß man Glycerin bei etwa 18—20° mit der vier- bis siebenfachen Menge einer Mischsäure nitrirt, welche in 100 Gewichtsteilen 8—12 Gewichtsteile W., 60—70 Gewichtsteile Schwefelsäuremonohydrat u. 15—32 Gewichtsteile Salpetersäuremonohydrat enthält, u. dann aus der so erhaltenen *Lsg.* das Dinitroglycerin in üblicher Weise abscheidet. Das so gewonnene Dinitroglycerin stellt ein farbloses und schwach gelbliches Öl vom D. 1,47 bei 15° dar. Es erstarrt zu einer glasigen Masse erst bei unter 30° liegenden Temperaturen und siedet unter einem Drucke von 15 mm Quecksilber konstant bei 146°. In Ä., A., Aceton ist es ll. In W. von 15° löst es sich etwa im Verhältnis 1 : 20, noch leichter in verd. SS. (etwa 1 : 15). Dinitroglycerin schmeckt brennend und hat auf die Kopfnerven eine ähnliche giftige Einw. wie Trinitroglycerin. Dinitroglycerin ist explosiv. In TRAUZLECHEN Bleiblock geschossen, erzeugt eine Mischung von 7,5 g Dinitroglycerin und 2,5 g Kieselgur eine Ausbauschung von 290 ccm (10 g 75%ig. Gurdynamit ergab eine solche von 345 ccm). Gegen Stoß und Schlag ist es erheblich weniger empfindlich als Trinitroglycerin. Dinitroglycerin läßt sich esterifizieren, z. B. nach den üblichen Methoden der Esterifizierung von Alkoholen. Mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid etc. reagiert es unter B. der entsprechenden Acetyl-, bzw. Benzylester. Diese Ester besitzen ein hohes Gelatinierungsvermögen gegenüber nitrirter Cellulose, nitrirter Stärke, Nitroglycerin, Nitrokohlenwasserstoffen etc., sie sind nicht hygroskopisch, lösen sich leicht in Ä., A., Aceton, sind unl. in W.; sie können daher in der Fabrikation von Pulver, Celluloid etc. die Stelle des Nitroglycerins, Camphers etc. vertreten. Die niedrige Gefriertemperatur des Dinitroglycerins läßt es als Zusatz geeignet erscheinen, um das Gefrieren von *Nitroglycerinstoffen* zu verhindern. Überhaupt eignet sich das Dinitroglycerin selbst, wie seine Ester, für Sprengzwecke, sei es für sich allein oder als Zusatz zu Sprengstoffgemischen.

Schluss der Redaktion: den 17. Juni 1907.

Klasse:

- 53 a. L. 22153. **Milch, Vorrichtung zur Entnahme sterilisierter flüssiger Nahrungsmittel**, insbesondere von —, aus einem Gefäße im sterilen Zustande. Dr. Max Linnemann, Schellbbs, Nieder-Osterr. 5/2. 1906.
- 53 e. T. 11900. **Säuglingsmilch, Verfahren zur Herstellung einer — aus Kuhmilch**. Dr. H. Timpe, Niederschönhausen-Berlin. 9/3. 1907.
- 78 c. R. 21661. **Ammoniaksalpetersprengstoffe, Verfahren zur Herstellung von nitroglycerinfreien —**. Gustav Reschke, Hamburg. 20/9. 1906.
20. Juni 1907.
- 1 a. S. 22087. **Erze, Verfahren zur Aufbereitung von — auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Mineralien gegenüber der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten**. Henry Livingstone Sulman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard und John Ballot, London. 29/12. 1906.
- 6 b. D. 15912. **Rehspritus, Verfahren und Apparat zum Rektifizieren, insbesondere von —**. Al. E. Dehninger, geb. von Berg, Halensee-Berlin. 2/5. 1905.
- 12 c. G. 23195. **Auskrystallisieren, Verfahren und Vorrichtung zum — gesättigter Lösungen**. Max Erich Alfred Gerhardt, Magdeburg. 13/6. 1906.
- 12 d. M. 28513. **Klären, Verfahren zum — und Entfärben von Flüssigkeiten**. Thomas Macherski und Edward Koperski, Brest Litowsk, Rußl. 7/11. 1905.
- 12 i. D. 14759. **Salpetersäure, Verfahren zum Konzentrieren verdünnter — durch Destillieren mit Schwefelsäure oder geeigneten anderen wasserbindenden Substanzen**. Dr. Carl Uebel, Darmstadt. 11/6. 1904.
- 12 l. B. 44798. **Pottasche, Verfahren zur Herstellung hochprozentiger bzw. technisch reiner — aus Schlempekohle**. Emil Dauer, Raab (Győr), Ung. 3/12. 1903.
- 12 m. B. 42852. **Bariumoxyd, Verfahren zur Darstellung von — von und Cyaniden**. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/4. 1906.
- 12 o. O. 6368. **Harzartige Körper, Verfahren zur**

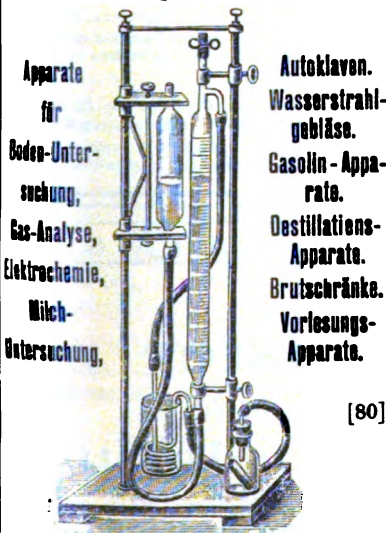
Klasse:

- Darstellung — zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Slegellack u. dgl.** Georg Orloff, Klostroma, Rußl. 13/6. 1906.
- 12 p. F. 22103. **Xanthinbasen, Verfahren zur Darstellung oxalylsubstituierter Derivate von —**. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/8. 1906.
- 12 p. G. 23363. **7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure, Verfahren zur Darstellung eines im Magen leicht löslichen Doppelsalzes aus —**. Richard Griese, Berlin. 5/6. 1906.
- 12 q. F. 22498. **Chloraminophenolsulfosäure (OH: NH₂:Cl:SO₃H=1:2:4:5), Verfahren zur Darstellung der —**. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 3/11. 1906.
- 12 q. V. 6380. **Acetylsalicylsäure, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus — mit Acetaldehyd, Isovaleraldehyd oder Chloral**. Valentin & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. 24/1. 1906.
- 22 g. F. 21866. **Disazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung roter substantiver —; Zus. z. Ann. F. 21688**. Farberwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 2/6. 1906.
- 22 b. Sch. 26068. **Anthracerivate, Verfahren zur Darstellung von — aus α -Dianthrachinoyl**. Dr. Roland Scholl, Karlsruhe. 6/2. 1906.
- 23 d. N. 7899. **Öle, Verfahren zur Verseifung von — und Fetten mittels Ricinusssamen oder Cytoplasma bei vorherigem Zusatz eines neutralen Mittels**. Maurice Nicloux, Paris. 24/6. 1906.
- 26 a. E. 11068. **Methan, Verfahren zur Herstellung eines hauptsächlich aus — bestehenden Gases durch Überleiten von Kohlenoxyden und Wasserstoff in der Wärme über katalysierende Metalle**. Herbert Samuel Elworthy Paris. 31/7. 1906.
- 39 a. R. 24298. **Celluloid, Verfahren zum Polieren von — und Celluloid-Gegenständen mittels Dämpfe und Lösungsmitteln**. Rheinische Gummi- u. Celluloidfabrik, Mannheim-Neckarau. 4/4. 1907.
- 30 b. C. 14470. **Zement, Verfahren zur Herstellung eines gegen Meerwasser widerstandsfähigen — aus Hochofenschlacke**. Dr. Heinrich Colloseus, Wilmsdorf bei Berlin. 24/3. 1906.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhrs & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



Apparate
für
Gases-Unter-
suchung,
Gas-Analyse,
Elektrochemie,
Milch-
Untersuchung,

Autoklaven.
Wasserstrahl-
gebläse.
Gasolin-Appa-
rate.
Destillations-
Apparate.
Brutschränke.
Vorlesungs-
Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit
flacher Skala. D. E. G.-M.

**Ideen, Erfindungen und
Patente kauft**

Chiffre K. B. 77 Rud. Mosse, Frankfurt a. M. [188]

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61, Glitschinerstr. 14.**

Nachachtung v. Patenten, Gebrauchsmustern
und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.



[154]

**Braunstein bis 95%,
Flussspat, Witherit**

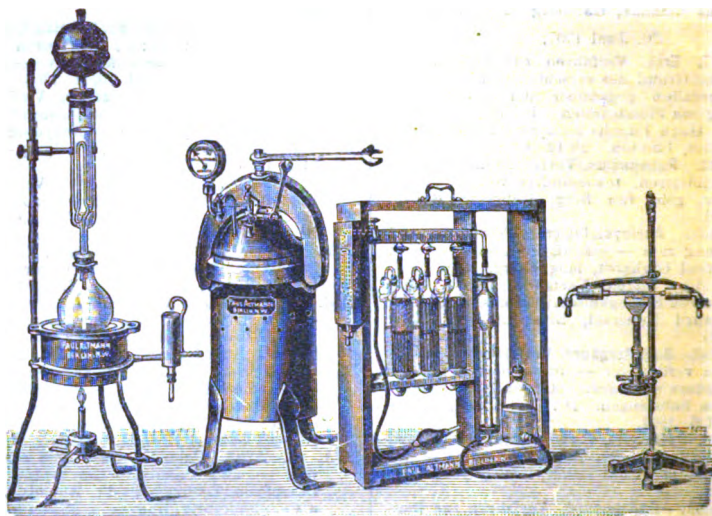
und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,**

Arnstadt i. Th. [184]

Paul Altmann

*Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.
Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.*



[156]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,
Gegründet 1864. Darmstadt. Gegründet 1864.

Trocken - Apparate für alle flüssigen, klebrigen, bräunlichen Materialien, in grössten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngerefabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc. Probetrocknungen können jederz. im Beisein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmiede und Apparatebau - Anstalt.

[153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter, Destillier- u. Rectifizier-Apparate, Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien, Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre. Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projektiler Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6.

Demnächst erscheint:

Generalregister

über die Jahrgänge 1902—1906 des

Chemischen Zentralblatts,

bearbeitet von A. Hesse und I. Bloch.

Bestellungen erbitten R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenaub. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLMAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

- Mittelbach (O.), Rührer für enghalsige Gefäße 117.
v. Bartal (A.), Einschmelzflasche mit Hahn für leicht verdichtbare Gase 117.
Lux (F.), Maximal- und Minimalgasdruckmesser 117.
Stevenson (R.), Manostaten 117.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Gossner (B.), Isomorphie 118.
Tammann (G.), Isomorphismus der Elemente 118.
Jänecke (E.), Darstellungsform der Van't Hoff'schen Unters. über ozeanische Salzablagerungen 119.
Roze (E.), Ermittlung der Partialtensionen binärer Gemische 119. — Physikal. Eigenschaften von Emulsionen und krystallin. Fil. 120.
Ostwald (Wo.), Systematik der Kolloide 120.
Palmaer (W.), Potential der Kalomelelektrode 121.
Barus (C.), Nebelkernbildung 122.

- Guye (Ph. A.), Anwendung der Methode der Grenzdrichten auf die permanenten Gase bei 0°; Gaaskonstante für ideale Gase 122.
Adams (J. M.), Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metallbleche 123.
Dixon (H. B.) u. Bradshaw (L.), Explosion von reinem Knallgas 123.
Bradshaw (L.), Entzündung von Gasgemengen durch Druck 123.

Anorganische Chemie.

- Huybrechts (M.), Ionengeschwindigkeiten in Elektrolyten; $MgSO_4$ u. H_2SO_4 in verd. wss. Lsg. 124.
Threlfall (R.), Reinigung und Prüfung von Se 124.
Vonwiller (O. U.) und Mason (W. H.), Spezif. Induktionskapazität von Se 124.
Hinrichs (G. D.), Atomgewicht des Br 125.
Richards (Th. W.) u. Mueller (E.), Atomgewicht von K 125.
Cuthbertson (C.) und Metcalfe (E. P.), Brechungsexponenten der Dämpfe von K, Zn, Cd, Hg, As, Se u. Te 126.

Barbieri (G. A.), Cerhydrazat 126.
 Laby (T. H.), Totale Ionisation von Gasen durch die α -Strahlen des U 127.
 Kleeman (R. D.), Ionisation v. Gasen durch α -, β - und γ -Strahlen 127.
 Makower (W.) u. Russ (S.), Wrkg. hoher Temperaturen auf Radiumemanation und ihre Zerfallprodukte 128.
 Barbieri (G. A.), Cuprojodid 128.
 Nacken (R.), Mischbarkeit der Cadmium-halogene 129.

Organische Chemie.

Wagner (L.), Krystallographisch-chem. Unters. der Halogenide aliphatischer Ammonium-basen 129.
 Ipatjew (Wl.) u. Sdzitowewy (W.), Katalytische Isomerisation der Butylene 133.
 Plotnikow (W.), Verb. v. AlBr_3 mit Ae. 133.
 Luginin (W.) und Kablukow (I.), Wärmetönung bei der Auflösung von ungesätt. Verbb. in CCl_4 ; Reaktionswärme bei der Addition von Br 133.
 Slawjanow (A.), Hexamethyltrimethylen-glykol 134.
 Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Hydrierung der Carbylamine 135.
 Palazzo (F. C.), Additionsrk. von Fulmin-säure 135.
 Jungfleisch (E.) und Godchot (M.), In-aktive Dilactylsäure 136.
 Anschütz (R.), Haas (F.), Sieplein (O.), Drugmann (J.) u. Scharfenberg (O.), Ester-, Amid-, Anilid- u. p-Toluididsäuren der Mesaconsäure 136.
 Inouye (K.), Einw. von Zinkoxydammoniak auf d-Galaktose und l-Arabinose 140.
 Rosenheim (A.) u. Levy (R.), Wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure 140.
 Burian (R.), Diazoaminoverbb. der Purin-basen 140. — Pyrimidinderivate aus Purin-basen 141.
 Haller (A.) u. Guyot (A.), Friedel-Craft-sche Rk. 142.
 Guyot (A.), Kondens. der Oxalsäureester mit tertiären arom. Aminen 143.
 Auwers (K.) u. Eckardt (M.), Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyazo-verbb. 144.
 Mazurewitsch (I.), Einw. von α -Brom-buttersäureester und p-Toluylaldehyd auf Zink 145.
 Kremers (E.), Wurmsamenöl 146.
 Tschirch (A.) u. Schulz (H.), Harzbalsam von Pinus halepensis 147.
 Tschitschibabin (A.), Pentaphenyläthan und Hexaphenyläthan 147.
 Cone (L. H.) u. Robinson (C. S.), Chlorie-rungen mit PCl_5 147.
 Kehrmann (F.), de Gottrau (H.) und Leemann (G.), Azoxoniumverbindungen aus β -Naphthochinon 148.
 Leroux (H.), α -Dekahydronaphthylketon u. α -Dekahydronaphthylamin 153.
 Marchlewski (L.) und Mostowski (St.), Blutfarbstoff 153.

Pschorr (R.) u. Einbeck (H.), Ozymethyl-morphimethin 154.
 Pschorr (R.), Apomorphin 155.
 Pschorr (R.) u. Spangenberg (O.), Oxy-dation des Tribenzoylapomorphins 157.
 Pschorr (R.), Einbeck (H.) u. Spangen-berg (O.), Abbau des Apomorphins zum 3,4,8-Trimethoxyphenanthren 157.
 Pschorr (R.) u. Busch (H.), 3,4,8-Trimeth-oxypheanthren 158.
 Pschorr (R.) u. Halle (W. L.), Morpho-thebain 158.
 Knorr (L.) und Hörlein (H.), Isokodeinon und Isomerie von Kodein, Isokodein und Pseudokodein 159. — 3,4-Dimethoxy-9-aminophenanthren aus 3,4-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure 161. — Oxy-methylmorphimethin 162.
 Barger (G.) und Carr (F. H.), Mutterkorn-alkaloide 163.

Physiologische Chemie.

Lange (W.), Samen von Phaseolus lunatus 163.
 Bourquelot (E.), Nachweis des Rohrzuckers und der Glucoside in Pflanzen mit Invertin und Emulsion 163.
 Vintilescu (J.), Glucoside v. Oleaceen 163.
 Danjou (E.), Auffindung u. Best. des Rohrzuckers und der Glucoside in Caprifoliaceen 164.
 Bourquelot (E.) u. Hérissé (H.), Baka-kosin 164.
 Boorsma (W. G.), Aloehols etc. 164.
 Strohmeyer (F.), Briem (H.) u. Fallada (O.), Nährstoffaufnahme u. -verbrauch der Zucker-rübe 165.
 Fühner (H.) u. Neubauer (E.), Hämolyse durch homologe Substanzen 165.
 Neumann (A.), Beobachtung des resorbierten Fettes im Blute mittels des Ultrakondensors 166.
 Lépine (R.) u. Boulud, Glucose aus dem virtuellen Zucker des Blutes 166.
 Morochowetz (L.), Globulin der koagulier-baren Substanz des Blutes 166.
 Kutacher (Fr.), Nachweis toxischer Basen im Harn 166.
 Jensen (O.), Ursprung der Oxydasen und Reduktasen der Kuhmilch 167.
 Teruuchi (Y.), Wirkung des Pankreassaftes auf das Hämolyse des Cobragiftes; seine Verb. mit Antitoxin und Lecithin 167.
 Starling (H.), Chemische Koordination der Körpertätigkeiten 167.
 Babák (E.) u. Dédek (B.), Anpassung der äußeren Kiemen beim Sauerstoffmangel 168.
 Borchardt (L.), Assimilation der Elastinal-biosen 168.
 Grube (K.), Bildung des Glykogens in der Leber 168.
 Loeb (J.), Notwendigkeit von freiem O für die entwicklungs-erregende Wirkung hyper-tonischer Legg. 168.
 Sachs (Fritz), Verdauung von Hühnereiweiß durch Papain 168.

Modrakowski (G.), Antagonistische Alkaloidkpg. auf die Drüsen. Wirkung von Atropin u. Physostigmin auf das Pankreas 169.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gautier (L.), Oxydasenrk. bei den Kulturfil. von Pilsparasiten 169.

Mumme (P.), Gärversuche mit Malsextrakt 169.

Lindner (P.), Gärversuche mit Malsextrakt 169.

Bronislas (N.), Wasserstoffoxydierende Mikroorganismen 170.

Laza (O.), Einfl. der Lactose und der Milchsäure auf die Zers. von Casein durch Mikroorganismen 170.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Richmond (H. D.), Milch 171.

Fuhrmann (F.), Yoghurt 171.

Guillot (L.), Unters. eines verfälschten Schweineeschmalzes 172.

Polenske (E.), Wassergehalt im Schweineeschmalz 172.

Sanglé-Ferrière u. Cuniasse (L.), Einw. von W. auf die Absinthöle 173.

Tschaplowitz (E.), Reincalorien als Wertmaße des Kakao 174.

Agrikulturchemie.

Dennstedt (M.) und Hassler (F.), Ruß- und Ranchplage 174.

Hall (A. D.) u. Gillingham (C. Th.), Rk. zwischen NH_4 -Salzen und Bodenbestandteilen 174.

Bini (E.), Kultur von Tabak in Sala Consilina 175.

Mineralogische und geologische Chemie.

Becker (G. F.) und Day (A. L.), Lineare Kraft wachsender Krystalle 175.

Van Hise (Ch. E.), Metamorphismus 175.

Scharizer (R.), Natürl. Eisensulfate 176.

Lovisato (D.), Wolframminerale in Genua Gurén 176.

Viola (C.), Albit aus Sardinien 176.

Penfield (S. L.) und Stanley (F. C.), Amphibol 177.

Böse (E.) und v. Vigier (V.), Anwendung von Ätzkali beim Präparieren von Versteinerungen 177.

de Wilde (P.), Ursprung des Petroleums und seiner Derivate 177.

Analytische Chemie.

Mittelbach (O.), Trockenapp. für die Elementaranalyse 177.

Besson (A.), Unters. und Titerstellung des Natriumthiosulfats; Unters. des Schwefelnatriums 177.

Deussen (E.), Nachweis u. Best. von H_2SO_4 neben HF 178.

Komarowski (A.), Volumetr. Best. v. H_2SO_4 in natürl. Wässern 179.

Riegler (E.), Best. der Jodeide in Ggw. von Bromiden und Chloriden 179.

Caldwell (B. P.), Nachweis von Arsen in Wismutpräparaten 180.

Foerster (F.) und Wolf (J.), Best. des Sb durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlgg. 180.

Hermann (H.), Nachweis kolloidaler Kieselsäure 180.

Lidow (A.), Volumetr. Best. des H 181.

Neubauer (H.), Best. von K in Salzen etc. nach der modifizierten Finkenerschen Methode 182.

Pellet (H.), Calcination und Trocknen von BaSO_4 -Ndd. 183.

Stören (R.), Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe 183.

Repton (F.), Titrimetr. Zinkbest. 183.

Grossmann (H.) u. Schück (B.), Best. des Ni; Trennung des Ni vom Co u. Zn 183.

Marville (E.), Jodzähl des Olivenöls 184.

Sjollema (B.), Feuchtigkeitsbest. 184.

Van der Laan (F. H.), Destillationsmethode 184.

Chapman (A. C.) und Whitteridge (P.), Best. der Weinsäure 185.

Macfadden (A. W. J.), Blei und Arsen in Weinsäure, Citronensäure u. Weinstein 185.

Mestrezat, Oxydation und Best. der Wein- und Äpfelsäure durch Permanganat 185.

Leturg (E.), Nachweis der Harnsäure in organ. Sedimenten und Steinen 186.

Strohmer (F.) u. Pallada (O.), Best. des Zuckergehaltes in Trocken- und Zuckerschnitzeln 186.

Wheeler (A. S.), Farbenrk. der Lignocellulosen 186.

Grélot (P.), Verwendung von Sublimat als Konservierungsmittel für die zur Analyse bestimmte Milch 186.

Robin (L.), Nachweis der Fälschung von Kakaobutter durch Cocosfett 187.

Ludwig (W.) u. Haupt (H.), Nachweis von Cocosfett in Butter 187.

Hinks (E.), Nachweis von Cocosfett in der Butter 188.

Bouchard (G.), Spez. Gewicht der Seifen 188.

Schwarz (F.) u. Hartwig (L.), Nachweis von Seife in Zwiebacken 189.

Berg (R.), Unters. des Bienenwachses 189.

Hubert, Best. der Ester im Wein 190.

Bocques (X.), Best. des Tannins im Wein 190.

Reichard (C.), Rkk. des Pilocarpins 190.

Drabble (E.) u. Nierenstein (M.), Westafrikanische Mangroven 191.

Beckmann (E.), Dankwortt (P.) und Lucius (F.), Anwendung der Kryoskopie zur Beurteilung von Gewürzen, Nahrungsmitteln etc. 191.

Bornemann (E.), Best. des Bitumens in Stampfasphaltnmehlen 193.

Turner (J. L.), Nachweis von Gurjunbalsam in Copaibabalsam 193.

Fels (J.), Wasserbest. im Leim 193.

Reiss (F.), Wasserbest. im Leim 194.

Technische Chemie.

Kopecky (F. K.), Anti-Kesselsteinbildner 194.
 Ulzer (F.) und Baderle (E.), Kalk-Baryt-Wasserreinigungsverfahren und Kalk-Soda-verfahren 194.
 Ohlmüller, Fränkel (C.), Gaffky, Keller, Orth u. Hofer, Einfl. der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller 194.
 Biltz (W.) und Kröhnke (O.), Adsorption von kolloidalen Abwasserstoffen 196.
 Schuhmacher, Versuchskläranlage von Aachen 196.
 Voss (H.), Verarbeitung v. alkal. Laugen 196.
 Hermann (H.), Absetzen v. Tonemulsionen 197.
 Salich (E.), Ausscheidungen aus Dampfkesseln des Zuckerfabrikbetriebes 197.
 Wielezinski (M.), Dest. von Boryslawer Masut 197.
 Weinschenk (A.), Naphthole als Gerbstoffkomponenten und Naphtholleder 197.
 Garelli (F.), Anwend. von neuen gerbenden Materialien; Mineralgerbung 197.

Patente.

Merck (E.), CC-Dialkylbarbitursäuren 198*.
 Kalle & Co., Beim Erhitzen in Isatin übergehende Verb. aus o-Nitromandelsäure 198*.
 — Darst. von Isatin 199*.
 The eastern dynamite company, Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherst. 199*.
 Claessen (C.), Darst. von Tetranitrodiglycerin 199*.
 Dynamit-Akt.-Ges. vorm. A. Nobel & Co., Erhöhung der Plastizität v. Nitroglycerinsprengstoffen mit 30—40% gelatinisiertem Nitroglycerin 199*.
 Thümmel (Ch.), Härten von Dach- und Wandbekleidungsplatten aus Zement etc. mit Kieselfluorwasserstoffäsure 200*.
 Olshewsky (A.), Wasserdichte u. säurebeständige Kalksandsteine 200*.
 Pagnies (A.), Verf. u. App. zur andauernden Saturation von Zuckerraft 200*.
 The Arabol Manufacturing Co., Quellfähig machen von Stärke in k. W. 200*.

Namenregister.

Adams, J. M. 123.	Danjou, Em. 164.	Hérissay, H. 164.	Lucius, F. 192.
Anschütz, R. 136.	Day, A. L. 175.	Hermann, H. 180. 197.	Ladwig, W. 187.
Auwers, K. 144.	Dédek, B. 168.	Hinks, E. 188.	Luginin, W. 133.
Babák, E. 168.	Dennstedt, M. 174.	Hinrichs, G. D. 125.	Lux, F. 117.
Baderle, E. 194.	Dennsen, E. 178.	Hörlein, H. 159. 161.	Macfadden, A. W. J.
Barbieri, G. A. 126.	Dixon, H. B. 123.	162.	185.
128.	Drabble, E. 191.	Hofer 194.	Mailhe, A. 135.
Barger, G. 163.	Drugmann, J. 138.	Hubert 190.	Makower, W. 128.
v. Bartal, A. 117.	Dynamit-A.-G. vorm.	Huybrechts, M. 124.	Marchlewski, L. 153.
Barus, C. 122.	A. Nobel & Co. 199.	Inouye, K. 140.	Mardille, R. 184.
Becker, G. F. 175.	Eckardt, M. 144.	Ipatjew, Wl. 133.	Mason, W. H. 124.
Beckmann, E. 191.	Einbeck, H. 154. 157.	Jänecke, E. 119.	Masarewitsch, I. 145.
Berg, R. 189.	Fallada, O. 165. 186.	Jensen, O. 167.	Merck, E. 198.
Besson, A. 177.	Fels, J. 193.	Jungfleisch, E. 136.	Mestresat 185.
Biltz, W. 196.	Foerster, F. 180.	Kablukow, I. 133.	Metcalfe, E. P. 126.
Bini, E. 175.	Fränkel, C. 194.	Kalle & Co. 198. 199.	Mittelbach, O. 117.
Böse, E. 177.	Fühner, H. 165.	Kehrman, F. 148.	177.
Boormans, W. G. 164.	Fuhrmann, F. 171.	Keller 194.	Modrakowski, G. 169.
Borchardt, L. 168.	Gaffky 194.	Kleeman, R. D. 127.	Morochowetz, L. 166.
Bornemann, E. 193.	Garelli, F. 197.	Knorr, L. 159. 161.	Mostowski, St. 153.
Bose, E. 119. 120.	Gautier, L. 169.	162.	Mueller, E. 125.
Bouchard, G. 188.	Gimingham, C. Th. 174.	Komarowski, A. 179.	Mumme, P. 169.
Boulud 166.	Godchot, M. 136.	Kopecky, F. K. 194.	Nacken, R. 129.
Bourquelot, Em. 163.	Goesner, B. 118.	Kremers, E. 146.	Neubauer, E. 165.
164.	de Gottrau, H. 148.	Kröhnke, O. 196.	Neubauer, H. 183.
Bradshaw, L. 123.	Grélot, P. 186.	Kutscher, F. 166.	Neumann, A. 166.
Briem, H. 165.	Grossmann, H. 183.	Laby, T. H. 127.	Nierenstein, M. 191.
Bronslas, N. 170.	Grube, K. 168.	Lange, W. 163.	Ohlmüller 194.
Burlan, R. 140. 141.	Guillot, L. 172.	Laxa, O. 170.	Olshewsky, A. 200.
Busch, H. 158.	Guye, Ph. A. 122.	Leemann, G. 148.	Orth 194.
Caldwell, B. P. 180.	Guyot, A. 142. 143.	Lépine, B. 166.	Ostwald, Wo. 120.
Carr, F. H. 163.	Haas, F. 137. 188.	Leroux, H. 153.	Pagnies, A. 200.
Chapman, A. C. 185.	Hall, A. D. 174.	Leturg, E. 186.	Palazzo, F. C. 135.
Claessen, C. 199.	Halle, W. L. 158.	Levy, E. 140.	Palmaer, W. 121.
Cone, L. H. 147.	Haller, A. 142.	Lidow, A. 181.	Pellet, H. 183.
Cuniasse, L. 173.	Hartwig, L. 189.	Lindner, P. 169.	Penfield, S. L. 177.
Cuthbertson, C. 128.	Haseler, F. 174.	Loeb, J. 168.	Plotnikow, W. 133.
Danckwort, P. 191.	Haupt, H. 187.	Loisato, D. 176.	Polenske, E. 172.

Pechorr, R. 155. 157.
158.
Reichard, C. 190.
Reim, F. 194.
Repliton, R. 183.
Richards, Th. W. 125.
Richmond, H. D. 171.
Riegler, E. 179.
Robin, L. 187.
Robinson, C. S. 147.
Rocques, X. 190.
Rosenheim, A. 140.
Rosa, S. 128.
Sabatier, P. 135.
Sachs, F. 168.
Salich, R. 197.
Sanglé-Ferrière 173.
Scharfenberg, O. 139.
Schariser, R. 176.
Schück, B. 183.
Schuhmacher 196.
Schulz, H. 147.
Schwarz, F. 189.
Sdsitowewy, W. 133.
Sleplein, O. 137. 138.
139.
Sjollesma, B. 184.
Slawjanow, A. 134.
Spangenberg, O. 157.
Stanley, F. C. 177.
Starling, H. 167.
Stevenson, R. 117.

Stören, R. 183.
Strohmer, F. 165. 186.
Tammann, G. 118.
Teruuchi, Y. 167.
The Arabol Manufacturing Co. 200.
The eastern dynamite company 199.
Threlfall, R. 124.
Thümmel, Ch. 200.
Tschaplowits, E. 174.
Tschirsch, A. 147.
Tschitschibabin, A. 147.
Turner, J. L. 193.
Ulser, F. 194.
Van der Laan, F. H. 184.
Van Hise, Ch. R. 175.
v. Vigier, V. 177.
Vintilescu, J. 163.
Viola, C. 176.
Vonwiller, O. U. 124.
Voss, H. 196.
Wagner, L. 129.
Weinschenk, A. 197.
Wheeler, A. S. 186.
Whitteridge, P. 185.
Wieselynski, M. 197.
de Wilde, P. 177.
Wolf, J. 180.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

- Klasse: 24. Juni 1907.
- 4g. G. 25501. Bussenbrenner für Leucht- und Heizwecke. Gasper-Unternehmung nach System Wouwerma, Halbmayr & Co., Wien. 14/8. 1906.
- 8m. C. 15060. Chromierungsfarbstoffe, Verfahren zum Färben kupferempfindlicher — in kupferhaltigen Gefäßen. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8/11. 1906.
- 12a. D. 17798. Laugen, Verfahren zur Kühlung von kristallisierenden — und Salzlösungen durch Einblasen von Luft. Dessauer Zucker-Raffinerie, G. m. b. H., Dessau. 29/11. 1906.
- 12a. M. 28653. Flüssigkeiten, Verfahren und Vorrichtung zum Rätigen von — mit Gasen. Carl Mahmender u. Martin Stähler, Köln. 30/11. 1906.
121. B. 42004. Chloralkalien, Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von — unter ununterbrochener Zirkulation des Elektrolyten aus dem Anoden- nach dem darunter befindlichen Kathodenraum durch eine unmittelbar über dem unmittelbar horizontal gelagerten Diaphragma ausstehende offene Leitung. Dr. Jean Billitzer, Wien. 22/1. 1906.
- 12a. C. 81578. Thienaphthenderivate, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 184496. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 18/8. 1906.
- 12a. K. 31696. 3-Oxy (1-) thienaphthen, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 184496. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 28/8. 1906.
- 12a. Z. 4790. Terpenalkohole, Verfahren zur Darstellung primärer — der Formel $C_{10}H_{17}(OH)$ aus ätherischen Ölen, welche Linalool oder Coriandrol oder ihre Ester enthalten. Dr. Otto Zeitschel, Hamburg. 9/2. 1906.
- 12q. W. 27401. m-Chlor-1-oxyanthrachinon, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. W. 26882. R. Wedekind & Co. m. b. H., Urdingen a. Rh. 15/8. 1907.
- 22a. C. 15778. o-Oxymeranzfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik Griessheim-Elektron, Frankfurt a. M. 5/1. 1907.
- 22b. B. 48379. Küpenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung gelber —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2/6. 1906.
- 22a. F. 22139. Farbstoff, Verfahren zur Darstellung eines roten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15/8. 1906.
- 48b. P. 18315. Verzinnen, Verfahren zum —, Verbleuen u. dgl. durch Aufstreichen und Niederschmelzen des staubförmigen Metallpulvers. Fritz Plathner u. Victor Dorn, Berlin. 20/8. 1906.
- 56d. F. 21988. Abwässer, Verfahren zur Gewinnung der in den — von Papier-, Holzschnitt- und Zellstoffabriken enthaltenen nutzbaren Bestandteile. Joseph Faust, Köln. 11/7. 1906.
- 57b. L. 28129. Acetylcellulose-Emulsionen, Verfahren zur Herstellung von photographischen —. Dr. Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 5/9. 1906.
27. Juni 1907.
- 12a. B. 48607. Küpenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen schwefel-

- Klasse:
- haltiger — aus Thioalkoylsäure, deren Homologen, Analogen od. Derivaten. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/7. 1906.
- 12a. K. 80548. o-Oxythienaphthen, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 18/10. 1906.
- 12a. C. 83984. o-Chlorisovalerianylarnstoff, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 185962. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 8/10. 1906.
- 12a. W. 26404. Cholelsäure, Verfahren zur Herstellung von Wismuthsalzen der —. Dr. Emil Wörner, Posen. 25/9. 1906.
- 28d. L. 20791. Fette, Verfahren zur Zerlegung des aus — und fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäuren. Fa. Fratelli, Lanza, Turin. 18/8. 1906.
- 39b. C. 14900. Kautschukähnliche Masse, Verfahren zur Herstellung von hartgummi- und —; Zus. z. Pat. 178188. Dr. C. Claßen, Berlin. 22/8. 1906.
1. Juli 1907.
- 1a. P. 18807. Mineralien, Verfahren zur Ausscheidung von blättrigen —, insbesondere Graphit und Glimmer aus einem Gemenge körniger und erdiger Mineralien. Dr. Heinrich Putz, Passau, Bay. 19/3. 1906.
121. C. 15488. Schweflige Säure, Verfahren und Ofen zur Herstellung — durch Verbrennen von Schwefel. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 12/8. 1907.
121. B. 24509. Salpetersäure, Verfahren zur Darstellung von — oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 13/3. 1907.
- 12q. F. 21281. Benzoesäurealkaminester, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/2. 1906.
- 22d. A. 18490. Schwefelfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 11/8. 1906.
- 23a. V. 6698. Fette, Verfahren zum Bleichen von —, fetten Ölen, Mineralölen, Harzen, Wachsen, Paraffin, Wollfett, Fettsäuren u. dgl. Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg. 11/8. 1906.
- 23a. P. 17120. Kohlenwasserstoffe, Verfahren zur Herstellung wässriger Emulsionen von schweren — u. dgl. Jargis Philippus van der Floeg, Amsterdam. 7/4. 1905.
- 26a. St. 11628. Leuchtgas, Verfahren zur Herstellung von — aus Steinkohlen. Erich Stawitz, Danzig. 1/11. 1906.
- 28a. L. 22944. Chromgerbverfahren; Zus. z. Anm. H. 36110. Lederfabrik Hirschberg, vorm. Heint. Knoch & Co., A.-G., Hirschberg a. S. 21/7. 1906.
- 30b. G. 21458 u. G. 24445. Gelatinekapself, Verfahren zur Herstellung im Verdauungskanal leicht löslicher —, Gelatineübersätze u. dgl. Dr. Oskar Gross, Leipzig. 9/6. 1905 u. 25/2. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
(Fernsprecher Amt VI 2819)
und in Wien IX, **Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der **wissenschaftlich bedeutenden Chemiker** herausgegeben von **Dr. Carl Schaedler.**

→ Preis gebunden in Leinwand 3 **Mark** 60 **Sh.** ←

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels **Untersuchungen über Schiessbaumwolle.** (Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London
in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,
Chemiker am Militärversuchsamt.

Zweite Abteilung:

Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav.

==== **Preis 4 Mark.** =====

Früher erschien von demselben Werke:

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav.

==== **Preis 2 Mark.** =====

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker. seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft. Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 2.

10. Juli.

Apparate.

Oskar Mittelbach, *Neuer Rührer für enghalsige Gefäße*. Die Rührachse endet in eine Gabel, auf deren Steg der Doppelflügel pendelnd aufgehängt ist. Die Schenkel des Doppelflügels sind ungleich lang und schwer, so daß er im Ruhestand vertikal, bei der Rotation horizontal steht. Fabrikant ist GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 31. 584. 8/6. Frankfurt a. M.)
BLOCH.

A. v. Bartal, *Einschmelzflasche mit Hahn für leicht verdichtbare Gase*. Die Vorrichtung ist eine Kombination der bisher zum Aufbewahren leicht kondensierbarer Gase benutzten Einschmelzflasche u. HOFFMANNschen Vorlage. Sie besteht aus einem zylindrischen Gefäße mit massivem Glasfuß, das am unteren Teil seiner Verjüngung eine rechtwinklig angesetzte, durch einen GEISSLERSchen Hahn verschließbare Ableitungsröhre trägt. Zur Füllung der Flasche stellt man sie mit geschlossenem Hahn in eine Kältemischung und leitet mittels einer engen Glasröhre das zu kondensierende Gas durch die Verjüngung bis auf den Boden des Gefäßes. Ist die Flasche gefüllt, so wird der verjüngte Teil abgeschmolzen. Durch Öffnen des Hahnes kann das Gas der Flasche entnommen werden. Der im Original abgebildete App. ist bei den Verein. Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 31. 501. 15/5.)
FRANZ.

Friedrich Lux, *Maximal- und Minimalgasdruckmesser*. Dieser besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel (a) event. pipettenartig verweitert ist, und an dessen anderen Schenkel (b) ein Überlaufrohr angeschmolzen ist, welches verschieden weit sein kann und unten einen Ablasshahn trägt. Neben dem Überlaufrohr befindet sich eine Millimeterskala (50 oder 100 mm); das Ganze ist auf einem Holzbrett befestigt. Das U-Rohr wird eben bis zu diesem Überlaufrohr, letzteres bis zum Nullpunkt der Skala mit einer Fl. gefüllt. Je nachdem man nun entweder a oder b mit dem Gasraum, dessen Druck man messen will, verbindet, u. je nachdem, ob man vor oder nach Herstellung dieser Verbindung die Sperrfl. in dem U-Rohr auffüllt, läßt sich durch die Höhe der in das Überlaufrohr hinübergedrückten oder -gesaugten Flüssigkeitsäule der höchste, bezw. niedrigste Druck (z. B. in Gasleitungen) oder der höchste, bezw. niedrigste Zug (z. B. in Feuerungsanlagen), der innerhalb einer gewissen Zeit eingetreten war, bestimmen. Verbindet man a des einen U-Rohres und b eines zweiten U-Rohres mittels eines J-Rohres mit dem Gasraum, dessen Druck oder Zug man messen will, so läßt sich die Maximal- und die Minimalhöhe gleichzeitig bestimmen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 461—63. 18/5. Ludwigshafen a. Rh.)
HAHN.

Reston Stevenson, *Manostaten*. Zusammenstellung und Klassifikation der bisher beschriebenen Druckregulatoren für verschiedene Laboratoriumszwecke (z. B. für Dampfdruckbest., Destillation unter vermindertem Drucke, Reaktionsgeschwin-
XI. 2.

digkeitsmessungen etc.). Vf. gibt die Beschreibungen der Druckregulatoren von L. MEYER (LIEBIGS Ann. 165. 303), STAEDEL u. HAHN (LIEBIGS Ann. 195. 218) u. schlägt eine Modifikation des MEYERSchen App. vor, die den Druckeffekt vergrößert. Ferner werden die Druckregulatoren von BROWN (Philos. Magazine [5] 7. 411) und von SMITS (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 39; C. 1900. I. 1121) beschrieben. (Journ. of Physical Chem. 11. 107—18. Febr. Cornell-Univ.) BRILL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Gosaner, *Über Isomorphie*. Im Anschluß an seine früheren Unterss. berechnet Vf. die Größe des Molekularvolumens isomorpher Körper und die Ausdehnung der Krystalle, ferner die Form der kleinsten Volumenteile, die D. und die Ausdehnung isomorpher Salze und Mischkrystalle und kommt zu folgender Zusammenfassung: Isomorphe Körper besitzen im allgemeinen verschiedenes, aber doch mehr oder minder ähnliches Molekularvolumen. Bei größerer Verschiedenheit im Molekularvolumen zeigt die Mischungsreihe eine Lücke. In Mischkrystallen treten zwei isomorphe Verbb. mit gleichem oder nahezu gleichem Molekularvolumen auf, ermöglicht durch gleichzeitige Kontraktion der kleinsten Raumteile des einen und Dilatation des anderen Bestandteiles. Die Dichte berechnet sich dann additiv aus den DD., welche dem entsprechenden Molekularvolumen der reinen Bestandteile zukommen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 130—47. 14/5. München.) ETZOLD.

G. Tammann, *Über den Isomorphismus der Elemente*. Die krystallographische Seite der Frage nach dem Isomorphismus der Elemente ist recht unzugänglich. Dagegen ist man durch die Unterss. der letzten Jahre über die Krystallisation binärer Schmelzen der Elemente über die Mischbarkeit im Krystallzustand orientiert. Da die Zus. der Elemente unbekannt, erweitert Vf. das MITSCHERLICHsche Postulat, nach welchem chemisch analog zusammengesetzte Körper Mischkrystalle bilden können, dahin, daß er an Stelle der analogen Zus. die chemische Analogie der Elemente setzt.

1. Das MITSCHERLICHsche Postulat. Die chemische Analogie der Elemente kommt in STAIGMÜLLERS (Z. f. physik. Ch. 39. 245; C. 1902. I. 165) Modifikation des periodischen Systems [jedoch werden die Elemente der Eisengruppe dabei nach BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 562; C. 1902. I. 618) in der Reihenfolge Fe, Co, Ni aufgeführt,] gut zum Ausdruck, insofern als in dieser Anordnung chemisch analoge Elemente einander näherstehen, und die Abstände der Elemente mit der Zunahme der Affinitäten zueinander sich vergrößern. Bestiglich der FF. der Elemente ist innerhalb einer Periode ein regelmäßiges Steigen und Fallen nicht vorhanden, obwohl man erkennt, daß die FF. in jeder Periode ein Maximum, in der ersten großen (weniger deutlich in den folgenden) zwei Maxima (bei Ti und Fe) haben; innerhalb einer natürlichen Gruppe dagegen steigt oder fällt der F. nicht regelmäßig, ausgenommen diejenigen, innerhalb denen ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften eintritt, sowie die des Cu, Ag, Au. Soweit bekannt, treten bei den binären Mischungen von Metallen mit Metalloiden, sowie den Halbmetallen Bi, Pb, Sn mit Alkali- und Erdalkalimetallen Verbb. ohne B. von Mischkrystallen auf, während bei den Elementen einer natürlichen Gruppe sich nur selten Verbb., dafür aber Mischkrystalle bilden. Aber nicht selten tritt die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, bei Elementen verschiedener natürlicher Gruppen viel ausgeprägter auf als unter den Gliedern derselben Gruppe, und zwar besonders dann (wie z. B. bei den Elementen der Eisengruppe), wenn die betreffenden Elemente chemisch einander nahestehen und hochliegende FF. besitzen.

2. Eine Regel über die Lage der Mischungslücken. Bei der Krystallisation aus binären Schmelzen löst sich in den Krystallen des Elementes mit dem höheren F. mehr von dem Element mit dem tieferen F. als umgekehrt. Es sind bisher nur drei Ausnahmen sicher bekannt: Au Fe, Cd Hg und Ti Sb. Metalle mit hohem F. scheiden sich in der Regel als Mischkrystalle, Metalle mit niedrigem F. meist praktisch rein aus. Wenn die FF. beider Metalle hoch liegen, tritt häufig lückenlose Mischbarkeit auf. „Bestimmender als die chemische Analogie ist die Temperatur der Krystallisation für die Fähigkeit der Elemente, Mischkrystalle zu bilden.“ (Z. f. anorg. Ch. 53. 446–56. 4/5. [25/3.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUPF.

Ernst Jänecke, Über eine neue Darstellungsform der Van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salsablagerungen. (III. Schluß.) Im Anschluß an frühere Mitteilungen (C. 1907. I. 82. 1087) gibt Vf. eine Darst. der Mischungsverhältnisse sämtlicher Lagg., die sich aus Na_2 , K_2 , Mg , Cl_2 u. SO_4 aufbauen lassen, also ganz allgemein eine Darst. von Mischungen (M_1 , M_2 , M_3) — (S_1 , S_2) oder auch (M_1 , M_2) — (S_1 , S_2 , S_3), wo M ein positives, S ein negatives Ion bedeutet. Die Wassermenge ist wieder wie früher als Variable in H_2O angegeben, ohne daß aber m in die räumliche Darst. aufgenommen werden kann. Die Darst. selbst führt man auf ein dreiseitiges, gleichseitiges, rechtwinkliges Prisma zurück, indem man die Mischungen durch folgende Formeln ausdrückt: Entweder $a M_1$, $b M_2$, $(100-a-b) M_3$; $c S_1$, $(100-c) S_2$ oder $c M_1$, $(100-c) M_2$; $a S_1$, $b S_2$, $(100-a-b) S_3$. Für Mischungen dieser Salze mit W. ist den Formeln noch der Faktor 100 m H_2O anzufügen. Die Darst. umfaßt die 6 möglichen Salze einzeln: I. — $M_1 S_1$, II. — $M_2 S_1$, III. — $M_2 S_2$, IV. — $M_1 S_2$, V. — $M_2 S_3$, VI. — $M_3 S_3$ in den 6 Ecken des Prismas, die Mischungen von neun Salzpaairen in den Kanten, die Mischungen dreier reziproker Salzpaaire in den drei begrenzenden Quadraten und die Mischungen dreier gleichioniger Salze in den beiden begrenzenden regulären Dreiecken. Im Innern des Prismas befinden sich die Mischungen, welche gleichseitig alle fünf Ionen enthalten.

Vf. zeigt an einem einfachen Fall, wie sich nach diesem Schema die Schmelzverhältnisse der Salze darstellen lassen oder auch ihre gesättigte Lag. bei einer bestimmten Temp. mit wechselndem Wassergehalt an verschiedenen Stellen des Prismas. Man kann das Prisma dabei noch in drei Tetraeder zerlegen, die für sich wieder die Verhältnisse von je 4 Salzen wiedergeben. Schließlich hat Vf. noch die Sättigungsverhältnisse der VAN'T HOFF'schen Unters. unter Nichtberücksichtigung der Ca- und borsauren Salze für seine Darst. umgerechnet, teilt die neuen Werte nach der Formel: $100 \text{ m } \text{H}_2\text{O}$, $a \text{ Na}_2$, $b \text{ K}_2$, $(100-a-b) \text{ Mg}$; $c \text{ Cl}_2$, $(100-c) \text{ SO}_4$ mit und gibt die Prismen wieder: 1. für Lage der Salze in dem Mischungsschema und die Sättigungsverhältnisse einiger Grenzflächen bei 25° , 2. für die Begrenzungsflächen des Kochsalsgebietes der bei 83° gesättigten Lagg., und 3. der bei 25° gesättigten Lagg. (Ztschr. f. anorgan. Ch. 53. 319–26. 17/4. [5/2.] Hannover. Kgl. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Emil Bosc, Über die Ermittlung der Partialtensionen binärer Gemische aus Messungen der Totaltensionen und der einen Partialtension aus Messungen der anderen. Kommen auf x Grammolekeln der Substanz 1 mit dem Partialdruck p_1 , $1-x$ Grammolekeln der Substanz 2 mit dem Partialdruck p_2 , so ist nach DUHEM-

MARGULES: $\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)}$. Bei chemisch ähnlichen Substanzen lassen

sich p_1 und p_2 schlecht bestimmen, wohl aber der Gesamtdruck $p_1 + p_2$. Vf. zeigt, wie sich der Gesamtdruck graphisch in die Einzeldrucke zerlegen läßt. Das wird an Messungen von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005)

durchgeführt. Ist nur die eine Partialtension als Funktion der Zus. im ganzen Mischungsgebiet bekannt, die andere nicht, so kann man mittels eines ähnlichen graphisch-rechnerischen Näherungsverfahrens diese berechnen. Das zeigt der Vf. an Wasser-Ammoniakgemischen, für die die Partialtension des W. nicht bekannt ist. (Physikal. Ztschr. 8. 353—58. 15/5. [April.] Dansig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose, *Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den krystallinen Flüssigkeiten.* An krystallinen Fil. hat man eine sprungweise Änderung der inneren Reibung beim Übergang trübflüss. —> isotropflüss. gefunden, an binären Gemischen in der Nähe des Klärungspunktes aber nicht. Doch ist das kein entscheidendes Argument gegen die TAMMANSche Emulsionstheorie der krystallinen Fil. Eine strenge Durchführung der hydrodynamischen Theorie für eine strömende Emulsion ist undurchführbar. Die Reibungskonstante einer Emulsion dürfte zeitlichen Änderungen unterworfen sein. Sehr kleine Teilchen sind ohne Einfluß auf die Ausflußzeit. Es ist daher wichtiger, die Viscosität der einzelnen gesättigten Phasen zu verfolgen, was der Vf. an der Hand schematischer Schaubilder tut. Er zeigt, daß bei geringer gegenseitiger Löslichkeit im Entmischungsgebiet ganz ähnliche Verhältnisse auftreten können, wie sie an krystallinen Fil. beobachtet sind, so daß die Reibungsanomalien der krystallinen Fil. sich sehr wohl mit der Emulsionstheorie vertragen können. Auch die beobachteten Dichteänderungen u. die Abkühlungserscheinungen sind kein entscheidendes Argument gegen die Emulsionstheorie. Die Sprunghaftigkeit all dieser beobachteten Erscheinungen kann scheinbar sein. (Physikal. Ztschr. 8. 347—53. 15/5. [21/4.] Dansig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Wolfgang Ostwald, *Zur Systematik der Kolloide.* Vf. zählt die in der Literatur angewandten Einteilungsprinzipien auf und findet, daß die hierfür benutzten Gesichtspunkte keine eindeutige Einordnung der Kolloide unter Berücksichtigung aller Erscheinungen ermöglichen, da sie weder allgemein genug sind, noch das allen Erscheinungen wesentliche genügend treffend. Ein besonders allgemeines Einteilungsprinzip entnimmt Vf. der Erkenntnis, „daß wir es bei kolloiden Legg. nicht mit homogenen Körpern, sondern mit heterogenen oder mehrphasigen Systemen zu tun haben“, u. leitet von einer allgemeinen Betrachtung heterogener Systeme ausgehend, durch stufenweise Spezialisierung der Bedingungen einige Gesichtspunkte für die Systematik und Klassifizierung kolloider Legg. ab.

1. Von dem gewöhnlichen Fall eines heterogenen Systems werden als Spezialfall die „dispersen“ heterogenen Systeme (mikroheterogene nach BREDIG) abgetrennt, bei welchen „die beiden Phasen sich unter großer Oberflächenentw. oder besser -krümmung berühren“, und welche „in jedem, wenn auch nicht minimalen Volumenteil die gleiche räumliche Verteilung der Phasen aufweisen“. Nicht die Kleinheit des einzelnen in Betracht kommenden Phasenteilchens, sondern die Summe der Eigenschaften derselben (z. B. die im Verhältnis zum eingenommenen Raum große Oberfläche) ist für die kolloiden Legg. charakteristisch.

2. Bei zweiphasigen Systemen hat man in der Regel eine zusammenhanglose (mehr oder weniger bewegliche) „disperse Phase“ in einer zusammenhängenden, dem „Dispersionsmittel“. Bei festen Stoffen können auch beide Phasen dispers und zusammenhanglos sein.

3. Der Oberflächenwert eines cem einer kolloiden Lösung, deren Teilchen an der Grenze der Sichtbarkeit mittels des Ultramikroskops von SIEDENTOPF u. ZEIGMONDY sind, liegt nach einer Schätzung des Vf. zwischen etwa 4,8 und 6 qkm. Die Festsetzung eines Minimal-, bzw. Maximalwertes der spezifischen Oberfläche

kann zwar praktisch von Wert sein, ist aber von theoretischen Gesichtspunkten aus nicht zulässig. (Übergänge von gewöhnlichen heterogenen Systemen zu dispersen von „normaldispersen“ zu „molekulardispersen.“) Für solche Einteilungen sind andere Eigenschaften derart zu benutzen, daß man feststellt, bei welchen Werten der der spez. Oberfläche sie Unstetigkeiten zeigen.

4. Vf. klassifiziert wie bei den gewöhnlichen heterogenen Systemen zunächst nach der Zahl der Phasen und dann nach der Formart derselben. Sieht man von dispersen heterogenen Systemen aus zwei und mehr Gasen ab, so hat man bei zweiphasigen Systemen 8 Möglichkeiten, wenn man zugleich berücksichtigt, ob eine Phase Dispersionsmittel oder disperse Phase ist.

5. Die Klasse zweiphasiger disperser Systeme, bei welchen das Dispersionsmittel flüssig ist: Suspensionen (disperse Phase fest), Emulsionen (flüssig), Schäume (gasförmig), wird eingehend erläutert. Zu den Schäumen gehört nach Unters. des Vf. auch Wasserleitungswasser, welches durch künstliche Lüftung bei niedriger Temperatur und nachfolgendes Erwärmen auf Zimmertemperatur milchweiß und undurchsichtig war; die Klärungsgeschwindigkeit (ca. 2 Minuten) konnte durch Zusätze ähnlich wie bei den Saponinschäumen beeinflusst werden. Emulsionen und Suspensionen zeigen weder optisch, noch elektrisch Unterschiede untereinander, ebensowenig bezüglich der Reversibilität der Fällungsreaktion, dagegen verhalten sie sich, wenn ihre Dispersität groß genug ist, bezüglich der inneren Reibung, des Gelatinierungsvermögens (nur bei Emulsionen), des Konzentrationsunterschiedes der zur Koagulation nötigen Elektrolyse (der Elektrolyt sammelt sich bei fester disperser Phase an der Oberfläche derselben [Adsorptionserscheinungen] an, löst sich in flüssiger disperser Phase; wegen der Löslichkeit des Elektrolyten in beiden Phasen kommt eine Konzentrations- und damit Potentialdifferenz im letzteren Falle viel schwerer zustande), des Quellungsvermögens (nur bei Suspensionen). Bei sehr großer oder molekularer Dispersion nehmen die Unterschiede zwischen Suspensionen und Emulsionen möglicherweise wieder ab.

6. Endlich wird noch auf einige wichtigere dreiphasige Systeme hingewiesen. Vf. wendet sich dabei gegen die Annahme, daß alle Koagulationserscheinungen nur auf einem (z. B. elektrischem) Prinzip beruhen.

Die bekanntesten und wichtigsten Kolloidreaktionen, Koagulation, Peptisation, Quellungsbeeinflussung etc., verlaufen in dreiphasigen Systemen, wobei die zu der kolloidalen Lag. hinzugegebene dritte Phase vielfach molekulardispers ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291–300. April. 331–41. Mai). GROSCHUFF.

Wilh. Palmaer, *Über das absolute Potential der Kalomelelektrode*. (Kurses Ref. nach Ztschr. f. Elektrochem. 9. 754; C. 1903. II. 818). Die Versuchsanordnung, über die früher nur kurz berichtet wurde, wird ausführlich beschrieben. Besonders wichtig ist, daß Sauerstoff weitgehend auszuschließen ist. Denn Vf. beobachtet, daß bei Luftzutritt Quecksilber sich in wss. Lsgg. von KCl, KJ, KCN oder Na₂S langsam löst. — Zu den Lsgg. wurde immer Quecksilbersalz hinzugefügt, um eine in bezug auf Quecksilberionen definierte Lag. zu erhalten. Bei den Verss. mit KCN-Lsgg. wird eine entsprechende genau berechnete Menge KOH zugefügt, um die EMK zwischen der Versuchsl. und der $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lag. der Normalelektrode anzulösen. Bei den Verss. in H₂S-Lag. wird dagegen nunmehr für die Flüssigkeitskette zwischen Versuchslag. und der Lag. der Normalelektrode eine genau bestimmte Korrektur angebracht. Auch für die kleinen Änderungen der Temperatur des App., der nicht in einem Thermostaten stand, werden die Messungen korrigiert. Die Resultate werden jetzt statt durch graphische Interpolation nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

So gelangt Vf. zu folgenden Mittelwerten der zwei Versuchsreihen: aus den

Vers. in KCN-Lsg. — 0,57353 Volt; aus den Vers. in H_2S -Lsg. — 0,57296 Volt. Der endgültige Wert für das absolute Potential der $\frac{1}{10}$ -Normalelektrode bei 18° ist somit — 0,5732 Volt $\pm$ 0,0003. (Das Minuszeichen gibt an, daß die Lsg. negativ, das Metall positiv geladen ist.) Diesen Wert hält der Vf. für zuverlässig. Falls sich KRÜGERS Theorie der capillarelektischen Erscheinungen (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1904. 33) weiterhin experimentell bestätigt, so muß allerdings an diesem Resultat noch eine Korrektur angebracht werden, die aber wahrscheinlich nur klein sein wird.

Die Vers. BILLITZERS (Ann. der Physik [4] 13. 827; C. 1904. I. 1124; ferner Ztschr. f. physik. Ch. 45. 307 u. 48. 513; C. 1903. II. 1101 u. 1904. II. 492), die so ganz abweichenden Werten führen (etwa im Mittel + 0,1 Volt), werden eingehend kritisiert. Die einzelnen Fehlerquellen von BILLITZERS Methoden und deren Nachprüfungen werden diskutiert und gezeigt, daß seine Werte unzuverlässig sind.

Im Anhang gibt Vf. eine Bibliographie aller Arbeiten über *capillarelektische Erscheinungen* und Best. absoluter Potentialdifferenzen vom Jahre 1875—1906. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 129—91. 30/4. 1907. [Nov. 1906.] Stockholm. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochsch.) BRILL.

O. BARUS, *Zeitliche Veränderung der Nebelkernbildung*. (Forta. von Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 209; C. 1907. I. 1237.) Vergleicht man die Größe der Nebelkerne für gleiche Druckerniedrigung mit den Temperaturen im Verlaufe einer Versuchreihe von mehreren Wochen, so zeigt sich eine direkte Abhängigkeit beider Größen. Zur Erklärung kann man die HELMHOLTZ-KELVINSche Formel heranziehen, nach der der Dampfdruck einer konvexen Oberfläche von ihrem Radius abhängt. Andererseits ist es aber auch möglich, die zur Nebelbildung führende Ionisation als eine Dissoziation der Gasmolekeln aufzufassen, die daher in bekannter Weise von der Temperatur beeinflusst wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 342—44. Mai. BROWN Univ., Providence.) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Anwendung der Methode der Grendichten auf die permanenten Gase bei 0°*. — *Die Gaskonstante für ideale Gase*. Die Best. der genauen Mol.-Gew. M aus den D.D. der Gase beruht auf der Gleichung $M = RL/\kappa$ (worin L das Gewicht von 1 l Gas unter Normalbedingungen, κ der Korrektionsfaktor, R die Gaskonstante ist). Für den Wert von L liegen für eine Reihe von Gasen sehr zuverlässige Bestat. vor. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen (in der folgenden Tabelle sind nur die vom Vf. abgeleiteten Mittelwerte angegeben) ist sehr gut, und zwar viel besser, als sie nach der Rechnungswaise D. BERTHELOTS (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 76; C. 1907. I. 606) erscheint, die unberechtigter Weise die Einzelwerte auf den von dem betreffenden Forscher gemessenen Wert für die D . von O_2 bezieht.

Gas	L	R beobachtet	R berechnet	Gas	L
O_2	1,4290	22,415	22,415	CO_2	1,9768
H_2	0,08987	22,410	22,410	N_2O	1,9777
N_2	1,2507	22,413	22,414	HCl	1,6398
CO	1,2504	22,413	22,414	NH_3	0,7708
NO	1,3402	22,418	22,417	SO_2	2,9286

Dagegen ist der Korrektionsfaktor κ auch für die permanenten Gase nicht so genau bekannt. Nach der Grendichtenmethode soll $\kappa = 1/(1 - A_2)$ sein (worin A_2 die Abweichung vom MARIOTTeschen Gesetz bei 0° zwischen 0 und 1at.) Gilt das streng, so müßte $R = M/L(1 - A_2)$ konstant sein. Wie aber aus der obigen

Tabelle hervorgeht, ist das nicht der Fall. Der so berechnete Wert von R ist nicht konstant, sondern wächst regelmäßig mit der kritischen Temperatur τ des Gases und läßt sich durch die Formel $R = 22,410 (1 + 10^{-2}\tau^2)$ wiedergeben (cf. die 4. Kolumne der Tabelle). Will man nicht zugeben, daß die Gaskonstante für ideale Gase schwankt, so muß man mit dem Vf. annehmen, daß die einfache lineare Extrapolation von A_0 unsulässig ist und die D. BERTHELOTsche Korrekursionsformel nicht genügt. Vielmehr wäre streng A_0 korr. = $A_0 - 10^{-2}\tau^2$ zu setzen und für R der von GUYE und FRIDERICH vorgeschlagene Wert 22,410 (statt 22,412) anzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 976—78. [6/5.*]) BRILL.

John Mead Adams, Der Durchgang von Röntgen-Strahlen durch Metallbleche. Mit dem Radiomikrometer wurde festgestellt, daß das Absorptionsvermögen jeder einzelnen Metallschicht geringer ist als das der vorhergehenden. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die andere Forscher mit anderen Methoden erhalten hatten. Dagegen ist das Absorptionsvermögen unabhängig von der Intensität der Strahlen, wenigstens für die untersuchten Metalle Ag, Pt, Cu, Sn und Al; ein Einfluß der Oberfläche des Metalls konnte nicht festgestellt werden. Im allgemeinen wächst das Durchdringungsvermögen der Strahlen bei ihrem Durchgang durch Metalle, und dies kann mit der RÖNTGENschen Annahme erklärt werden, daß die Strahlen nicht homogen sind, und ferner damit, daß die Metalle ein selektives Absorptionsvermögen besitzen (vgl. ADAMS, Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 91; O. 1907. I. 863). Die Absorption jedes einzelnen Strahlenbündels durch ein Metall ist wahrscheinlich unabhängig von der Gegenwart der andern Strahlen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 23. 375—78. Mai. JEFFERSON. Phys. Lab. HARVARD Univ. Cambridge, Mass.) SACKUR.

Harold B. Dixon und Lawrence Bradshaw, Über die Explosion von reinem Knallgas. Die Versuche von BAKER haben bewiesen, daß Rk.-Geschwindigkeiten in hohem Maße von geringen Feuchtigkeits Spuren abhängig sind (J. Chem. Soc. London 81. 401; O. 1903. I. 741). Darans ist zu schließen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in völlig trockenem Knallgas eine andere ist, wie in feuchtem. Zu diesem Zwecke wurden Explosionsversuche vorgenommen, bei denen die Entzündung durch einen Funken eingeleitet wurde u. sich in einem horizontalen Jenaer Glasrohr ausbreitete, während ein photographischer Film sehr rasch in vertikaler Richtung bewegt wurde. Das Knallgas wurde durch Elektrolyse von sehr reinem Ba(OH)₂ hergestellt u. über destilliertem P₂O₅ getrocknet. Die erhaltenen Photogramme sind der Abhandlung beigegeben; es wurde jedoch kein Einfluß der anfänglichen Trockenheit beobachtet. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 234—35. 14/5. [31/1.*]) SACKUR.

Lawrence Bradshaw, Die Entzündung von Gasgemengen durch Druck. Bei den im vorst. Ref. beschriebenen Vers. war eine neue Erscheinung beobachtet worden, nämlich das Auftreten einer leuchtenden Welle, die sich vom Ende der Röhre aus nach der Mitte zu, also der eigentlichen Explosionswelle entgegen, bewegte. Die Flamme trat nur auf, wenn das Ende der Röhre konisch ausgezogen und aus starrem Material war, dagegen nicht, wenn die Röhre z. B. durch einen Gummischlauch oder eine ebene Messingplatte verschlossen war. Dadurch wird bewiesen, daß der Druck die Ursache der Entflammung am Ende der Röhre ist. Geschwindigkeitsmessungen, die nach der photographischen Methode ausgeführt wurden, ergaben im Knallgas eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 527,9 m, während sich die Schallgeschwindigkeit zu 522,1 m berechnet. Auch diese Übereinstimmung zeigt, daß diese neu beobachtete Welle eine Kompressionswelle ist.

Besonders gut zu beobachten ist die Erscheinung in Mischungen von O_2 und CS_2 -Dampf, doch ist in diesem Gasgemenge das Verhältnis der spez. Wärmen nicht bekannt und daher die Schallgeschwindigkeit nicht berechenbar. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 236—41. 14/5. [31/1.*] Manchester. FRANKLAND Lab. SACKUR.

Anorganische Chemie.

Maurice Huybrechts, *Über die Ionengeschwindigkeiten in Elektrolyten; Magnesiumsulfat und Schwefelsäure in verdünnten wässrigen Lösungen.* Die Vers. von TOWER, über die Überführungszahl von verdünnter Schwefelsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1039; C. 1904. II. 1277) stimmen nicht gut mit den Resultaten überein, die Vf. früher im Laboratorium von JAHN erhalten hat. (Dissertation, Berlin 1902.) Da der Vf. seine Zahlen für genauer hält als die von TOWER, so gibt er nunmehr eine Übersetzung seiner damaligen Publikation. Die Best. der H_2SO_4 konnte titrimetrisch nach der Gleichung:



sehr genau ausgeführt werden, so daß sich die Versuche des Verfassers bis zu Verdünnungen von 120 erstrecken konnten. Zwischen 8 und 90 Liter ergab sich für die Überführungszahl der Schwefelsäure bei 118° konstant der Wert 0,834, für verdünntere Legg. dagegen 0,845. Worauf diese Differenz beruht, läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. Die Überführungszahl des *Magnesiumsulfats* (Kation) steigt mit wachsender Verdünnung; sie ist z. B. für $v = 30$ 0,376, für $v = 150$ aber 0,387. Der Temperaturkoeffizient der Überführungszahl ist sehr gering. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 68—101. Mai.) SACKUR.

R. Threlfall, *Über die Reinigung und Prüfung von Selen.* Der Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, Selen so rein wie irgend möglich darzustellen. Hierzu dienen die folgenden Operationen: 1. Auflösung von rohem (99,5%igem Selen) in Salpetersäure, 2. Verdampfung der überschüssigen S., 3. Sublimation des Selendioxyds, 4. Auflösung des Sublimats in W. und Filtration, 5. Fällung des Selenes durch Reduktion mit Salzsäure und Schwefeldioxyd, 6. andauerndes Waschen, 7. Rückverwandlung in das Dioxyd und nochmalige Sublimation im Luftstrom, bei der alle noch vorhandenen Spuren von Tellur entfernt werden sollten. In dem so gereinigten Se konnte auch mit den schärfsten Methoden kein Hg, nur 0,00038%, As und weniger als 0,01% SeO_2 nachgewiesen werden. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 167—74. 14/5. [14/2.*]) SACKUR.

O. U. Vonwiller und W. H. Mason, *Über die spezifische Induktionskapazität von sehr reinem Selen.* Von dem nach der vorstehend beschriebenen Methode gereinigten Selen wurde eine kreisrunde Platte von 15 cm Durchmesser und 1 cm Dicke gegossen. Das Selen erstarrte glasig, zeigte muscheligen Bruch und besaß eine Dichte von 4,29 bei $13,8^\circ$. Die Induktionskapazität wurde mit 2 Methoden bestimmt, nämlich mit Wechselströmen (50 Wechsel in der Sekunde) u. dem Elektrometer, und 2. mittels elektrischer Schwingungen (24000000 in der Sek.). Nach der ersten Methode ergab sich $K = 6,13$, nach der 2. $= 6,14$. Der elektrische Widerstand der benutzten Platte betrug im Dunkeln bei 20° $2,2 \cdot 10^{16}$ Ohm und bei 25° $6,5 \cdot 10^{15}$ Ohm. PIRANI hatte für käufliches Selen die Dielektrizitätskonstante 7,4 bis 7,58 gefunden. (Dissertation Berlin 1903.) (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 175—81. 14/5. [14/2.*]) SACKUR.

G. D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Broms*. Vf. hat die experimentellen Daten von BAXTER (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 389; C. 1906. II. 1382) einer Nachprüfung durch seine Methode zur Berechnung der At.-Geww. (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 695; C. 93. I. 807) unterworfen. Er folgert aus seinen Berechnungen, daß der von BAXTER als At.-Gew. des Broms gefundene Wert 79,953 auf die von demselben benutzten unrichtigen At.-Geww. für Ag = 107,930 und Cl = 35,473 zurückzuführen ist, daß also die Bestst. von BAXTER den Wert 80 als absol. At.-Gew. des Broms direkt bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 973—75. [6/5.*].) DÜSTERBEHN.

Theodore William Richards u. Edward Mueller, *Revision des Atomgewichtes von Kalium*. (cf. RICHARDS u. STAHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3611; C. 1907. I. 9.) II. Die Analyse von Kaliumbromid. KBr kann ebensowenig wie NaBr (cf. RICHARDS u. WELLS, Ztschr. f. physik. Ch. 56. 348; C. 1906. II. 945) wirksam durch Umkrystallisieren gereinigt werden. KNO₃ forderte zur Überführung in KBr ein so großes Opfer an HBr. *Kaliumoxalat* läßt sich sehr leicht durch Umkrystallisieren reinigen, wie an absichtlich (mit Na, Li, Rb, Cs, Ca, Fe) verunreinigten Proben festgestellt wurde. Brom wurde aus in Porzellan umkrystallisiertem KBrO₃ (nachdem sich gezeigt hatte, daß es dadurch wirksam von Chlorid und Chlorat befreit wird) dargestellt, indem das KBrO₃ durch Erhitzen in einer Pt-Schale mit Alkohollampe in KBr (braungefärbt von Pt) verwandelt und letzteres in einem durch Eiswasser gekühlten App. aus Jenaer Glas mit etwas weniger als der berechneten Menge KBrO₃ und einem Überschuß reiner H₂SO₄ behandelt wurde. Eine Probe KBr wurde durch Zusatz von zweimal mit Dampf destilliertem Br₂ zu fünfmal umkrystallisiertem Kaliumoxalat dargestellt, auf dem Dampfbafe von Br₂ (und event. Jod) befreit und dreimal in Plattingefäßen umkrystallisiert. — Eine zweite Probe wurde durch Zusatz von Br₂ zu viermal umkrystallisiertem, aus reinem KOH u. gereinigter Oxalsäure dargestelltem Kaliumoxalat unter Zusatz von etwas umkrystallisiertem KBrO₃ hergestellt (infolge Ggw. von saurem Oxalat war die Zers. des Kaliumoxalats ohne diesen Zusatz nicht vollständig) und zweimal in Quarzgefäßen umkrystallisiert. — Eine dritte Probe wurde aus *Ammoniumbromid* und *Kaliumhydroxyd* hergestellt. Zur Darst. von NH₄Br wurde NH₃ (frei von Verbb. des C) in eine Pt-Schale mit W. hineindestilliert, reines Br₂ so tropfenweise zugefügt, daß das Br₂ durch die Fl. in einen kleinen, auf dem Boden der Schale stehenden Porzellantiegel fiel. Zur Darst. von KOH wurde eine gesättigte Lsg. von reinem Kaliumoxalat zwischen einer reinen Hg-Kathode und einer Pt-Anode in einer mit Eis gekühlten Porzellanschale elektrolysiert (mit vier Akkumulatorzellen), das Amalgam nach Waschen mit W. (unter Zerreiben mit Achatstift bis zum Schwinden der Oxalatr.) in einer Pt-Schale mit W. bedeckt und zur Anode eines dichten Stromes gemacht, bis nur wenig Kaliumamalgam zurückblieb. Diese KOH-Lsg. wurde in NH₄Br-Lsg. gegossen, das Gemisch eingedampft u. krystallisiert. Das in diesem KBr noch enthaltene NH₄Br konnte durch Schmelzen des KBr vollständig entfernt werden. — Silber, Salpetersäure, W. wurden wie früher gereinigt.

Die Vorbereitung des KBr zur Wägung geschah wie früher bei Cs (RICHARDS und ARCHIBALD, Ztschr. f. anorg. Ch. 34. 353; C. 1903. I. 912) jedoch unter Benutzung eines Porzellan- statt des Glasrohres. Durch Schmelzen des KBr in Luft wird das Pt-Schiffchen beträchtlich angegriffen, erheblich weniger durch Schmelzen in N₂; doch beeinflussen selbst beträchtliche Mengen von gelöstem oder fein vertheiltem Pt das Ergebnis der Analysen nur unwesentlich; es wurde hierfür noch eine besondere Korrektion angebracht. Die Lsgg. in W. waren neutral gegen

Phenolphthalein. D²⁵. von geschmolzenem KBr 2,73 (zur Vakuumkorrektur benützt 2,74).

Das At.-Gew. des Kaliums wurde in ähnlicher Weise wie bei früheren Unters. bestimmt. Die Zahlen schwankten nur zwischen 39,113 u. 39,115 (16 Bestst.). Aus dem Verhältnis AgBr : KBr ergab sich 39,1135 (Ag = 107,930), aus dem Verhältnis Ag : KBr 39,1143; mittleres At.-Gew. des K aus dieser Untersuchung und der von RICHARDS und STAHLER 39,1139. Der etwas niedrigere Wert aus den Verhältnissen AgBr : KBr und AgCl : KCl wird wahrscheinlich durch die nicht absolut zu vermeidende Okklusion einer Spur KNO₃ durch die Ndd. bedingt. Die höheren Werte aus den anderen Bestst. (Mittel 39,1144) sind demnach am wahrscheinlichsten.

Umgekehrt berechnet sich das At.-Gew. von Cl aus der Unters. des KCl zu 35,475, von Br aus der Unters. des KBr zu 79,954 in Übereinstimmung mit den Arbeiten von RICHARDS u. WELLS (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 459; Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 56; O. 1905. II. 16 u. 1486) u. von BAXTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1322; Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 389; O. 1906. II. 1384). (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 423—45. 4/5. [2/3.] Chem. Lab. d. HARVARD-Univ.) GROSCHUPF.

O. Cuthbertson und E. Parr Metcalfe, *Über die Brechungs-exponenten von Kalium-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Arsen-, Selen- und Tellurdampf*. Wie in der früheren Untersuchung von CUTHBERTSON (Phil. Trans. 204. 323. 1905) wurde ein JAMINsches Refraktometer angewendet; die Dämpfe wurden in Röhren aus geschmolzenem Quarzglas geprüft. Folgende Tabelle gibt die Brechungsvermögen $(\mu - 1) \cdot 10^4$, für die Wellenlänge $\lambda = 546,0 \mu\mu$.

	$(\mu - 1) \cdot 10^4$		$(\mu - 1) \cdot 10^4$
K	negativ	As	1579
Zn	2150	Se	1570
Cd	2725	Te	2620
Hg	1832		

Die Dispersion ist im allgemeinen normal; die Zahlen für Zn, Cd und Te sind die höchsten bis jetzt bekannten. As-Dampf ist 12 mal so stark brechend wie Wasserstoff, und ebenso ist nach GLADSTONE das Refraktionsäquivalent des As in Lsgg. 12 mal so groß wie das des H, für Zn u. Cd ist dagegen keine so gute Übereinstimmung vorhanden. Jedenfalls ergibt sich, daß auch die Brechungsvermögen der gasförmigen Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind und in Beziehung zur Wertigkeit stehen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 202—3. 14/5. 1907. [15/11.* 1906.]) SACKUR.

G. A. Barbieri, *Über das Cerihydrat*. Nach BRAUNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 39. 261; O. 1904. II. 83) zeigt das aus dem entsprechenden Peroxyd hergestellte Cerihydrat ein chemisch ganz anomales Verhalten, indem es bei Behandlung mit verd. H₂SO₄ in einer Platinschale unter starker Entw. von ozonhaltigem O eine farblose Fl. liefert, d. h. statt Ceri-Cerosulfat bildet. Vf. hat diese Vers. wiederholt und aus einer verdünnten Cerosulfatlsg. [4,97 g Ce₂(SO₄)₃ in 100 cem] in der Kälte durch NH₃ und 3 $\frac{1}{2}$ g. H₂O₂ das Ceriperoxydhydrat gefällt, das dekantiert, in sd. W. in einer Porzellanschale 2 Stunden gekocht, abfiltriert, von neuem gewaschen und dann in kleinen Mengen in 2-n. H₂SO₄, die in einer Platinschale im Wasserbade erhitzt wurde, eingetragen wird. Die Lsg. geht nur langsam ohne starke Gasentw. vor sich, offenbar unter B. von Cerisulfat. Die Lsg. enthielt stets, auch wenn die Zers. unter anderen Bedingungen mit verdünnterer H₂SO₄ oder in einer Porzellanschale vorgenommen wurde, 93,44—95,22% des Cers im Cerisustande. Auch bei der Darst. des Cerihydrats aus Cerohydrat durch Chlor und Zers. des

selben in verd. H_2SO_4 in einer Platinschale erhielt Vf. eine Cerilsg. mit 93,22% Ce^{IV} . Nach diesen Verss. unterscheidet sich das aus dem Peroxyd bereitete Cerihydrat in seinem Verhalten gegen verd. H_2SO_4 kaum von dem aus Cerohydrat gewonnenen, da beide Präparate sich unter B. von Cerisulfat und gleichzeitiger teilweiser Reduktion lösen, welche letztere von der Temperatur, der Konzentration der S. und der Dauer der Rk. beeinflusst wird. Das von BRAUNER (l. c.) aus dem Peroxyd bereitete und dann in der Platinschale gel. Cerihydrat enthielt wahrscheinlich noch größere Mengen von unverändertem Peroxyd, während das in der Porzellanschale gelöste davon ziemlich frei war, und so ist wohl das verschiedene Verhalten zu erklären. Denn Ceriperoxyd gibt mit Säuren bekanntlich H_2O_2 , das Cerisäure zu Ceroverbb. unter starker O-Entw. reduziert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 525—28. 7/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

T. H. Laby, *Die totale Ionisation verschiedener Gase durch die α -Strahlen des Uraniums*. Als Strahlenquelle diente *Uraniumoxyd*, welches auf die eine, untere Platte eines Plattenkondensators gelegt wurde. Aus dem Sättigungsstrom, der sich bei Füllung des Kondensators mit verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken einstellte, konnte die totale Ionisation, verglichen mit Luft berechnet werden. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Luft	1,00	Acetaldehyd	1,05
Stickoxydul	0,99	Äthyläther	1,29
Ammoniak	0,90	Methylbromid	1,02
Kohlendiäoxyd	1,03	Äthylchlorid	1,18
Acetylen	1,27	Schneefeldiäoxyd	0,94
Pentan	1,345		

Die durch β - und γ -Strahlen verursachte Ionisation ist praktisch zu vernachlässigen. Der Wirkungsbereich der α -Strahlen ergab sich in Luft zu etwa 4 cm. Vergleicht man die Zahlen der Tabelle mit den entsprechenden, die RUTHERFORD u. BRAGG für die durch Radium C erzeugte Ionisation gefunden haben, so findet man, daß die relative Ionisation in den verschiedenen Gasen von der Geschwindigkeit der α -Strahlen unabhängig ist. Ist I die totale Ionisation u. R der Wirkungsbereich der α -Strahlen in dem betreffenden Gase, so kann I/R als die spez. molekulare Ionisation bezeichnet werden. Diese ist dem Molekularvolumen ungefähr proportional. Dieses Resultat hatte schon BRAGG angegeben. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 206—19. 1/5. [14/3.*] Lab. von J. J. THOMSON.) SACKUR.

R. D. Kleeman, *Über die Ionisation verschiedener Gase durch α -, β - und γ -Strahlen*. In Fortsetzung einer Unters. von STRETT (Phil. Trans. 196. 507. 1902) wird die Ionisation einer größeren Reihe von Gasen für die verschiedenen Strahlensorten untersucht und das Resultat erhalten, daß die spezifische molekulare Ionisation (vgl. das vorstehende Referat) eine additive Eigenschaft des Atoms ist; dies gilt für alle 3 Strahlensorten. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung, mit deren Hilfe stets nur die Ionisation je einer Strahlenart bestimmt wurde, kann im Referat nicht eingegangen werden. Die folgende Tabelle enthält die Atomionisationen für 1 ccm des betreffenden Gases:

Atom	für γ -Strahlen	β -Strahlen	α -Strahlen
H	0,18	0,18	0,175
C	0,46	0,46	0,51
N	0,45	0,475	0,47
O	0,58	0,58	0,55

Atom	für γ -Strahlen	β -Strahlen	α -Strahlen
S	1,60	1,60	1,24
Cl	1,44	1,44	1,16
Br	1,82	—	—
Ni	2,81	2,67	1,72
J	4,50	4,10	2,26

Diese Zahlen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Atomgewicht. Die Vers. wurden an der folgenden Zahl Gasen ausgeführt: *Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Methylalkohol, Acetylen, Äthylen, Alkohol, Amylalkohol, Benzol, Pentan, Acetaldehyd, Stickoxydul, Cyan, Methyljodid, Äthyljodid, Chloroform, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Methylbromid, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Wasserstoff und Nickelkohlenoxyd*. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den aus obiger Tabelle berechneten Werte für die spez. molekulare Ionisation ist im allgemeinen sehr gut. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 220—33. 4/5. [14/3.*]) SACKUR.

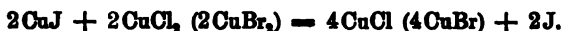
Walter Makower u. Sidney Russ, *Über die Wirkung hoher Temperaturen auf Radiumemanation und ihre Zerfallprodukte*. (Forts. von Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 241; C. 1906. I. 1136.) Es war beobachtet worden, daß die Aktivität von Radium C bei hohen Temperaturen abnimmt. Zur weiteren Untersuchung dieser Frage wurde die Zerfallzeit der Emanation gemessen, während diese auf einer konstanten Temperatur von 1100° gehalten wurde. Das Ergebnis war eine Halbperiode von 3,88 Tagen, also völlige Übereinstimmung mit der bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Zerfallgeschwindigkeit. Die Emanation wurde in ein Quarzrohr eingeschlossen und tagelang in einem Widerstandofen erhitzt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde das Rohr aus dem Ofen herausgenommen und nach rascher Abkühlung die Aktivität der β - u. γ -Strahlen, die aus der Rohrwand austraten, nach der üblichen Methode gemessen. Dagegen wurde ein deutlicher Abfall der Aktivität konstatiert, wenn Radium B u. C auf einem Pt-Draht niedergeschlagen und dann in einem geschlossenen Quarzrohr erhitzt wurden. Es scheint also, daß mit einem dieser beiden Stoffe, wahrscheinlich mit Ra C, beim Erhitzen eine Veränderung vor sich geht. Dieses Resultat steht in einem gewissen Gegensatz zu den Ergebnissen von BRONSON (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 494—500; C. 1907. I. 700), die aber möglicherweise dadurch erklärt werden können, daß dieser die Aktivität des erhitzten, die Vf. jedoch die des abgekühlten Präparates gemessen haben. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 158—66. 14/5. 1907. [15/11.* 1906].) SACKUR.

G. A. Barbieri, *Über das Cuprojodid*. Bei der Dest. verd. Lsgg. von KJ bei Ggw. von viel NaCl und CuSO₄ wird mehr Jod frei, als der Gleichung:



entspricht. Während ferner eine reine CuSO₄-Lsg. selbst in der Wärme kein J aus CuJ freimacht, geschieht dieses bereits in der Kälte bei Ggw. von Alkalichloriden oder -bromiden, sowie auch beim Eintragen von CuJ in konz. w. Lsgg. von CuCl₂ oder CuBr₂. Diesbezügliche Vers. wurden in der Weise ausgeführt, daß zu einer bestimmten Menge CuJ etwa 70 cem einer Lsg. gefügt, die im 1 entweder 200 g CuSO₄, 5H₂O + 300 g KCl oder 200 g CuSO₄, 5H₂O + 300 g KBr oder 200 g CuCl₂, bezw. CuBr₂ enthielten, und dann mit 30 cem Xylol versetzt wurden. Vf. fand nämlich, daß — bekanntlich gelingt es nur schwierig, Jod aus einer wss. Lsg. durch einfaches Kochen vollständig auszutreiben — die Ggw. eines organischen, indifferenten, mit W. nicht mischbaren Lösungsmittels von

geringerer D. und höherem Kp. als W., wie z. B. Xylol, das Austreiben des Jods und auch seine Kondensation mittels eines einfachen LIEBIG'schen Kühlers erleichtert. Die Vers. bestätigten, daß CuJ in der Wärme unter Einw. von CuCl₂ (CuBr₂) sein ganzes Jod abspaltet nach dem Schema:



Diese Gleichung gilt auch umgekehrt, wie Vers. mit Legg. von CuCl (CuBr) in konz. Halogenalkalilsgg. in einer CO₂-Atmosphäre beim Schütteln mit einer Lag. von Jod in Xylol zeigten. Je nach den angewandten Konzentrationen und Temperaturen verläuft die Rk. in dem einen oder anderen Sinne. Dieser Gleichgewichtszustand stellt nur den besonderen Fall eines mehr allgemeinen Gleichgewichts: $\text{Cu}^+ + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{J}$ dar. Man kann annehmen, daß auch bei Einw. von CuCl₂ (oder CuBr₂) auf CuJ die Rk. zwischen den Ionen Cu⁺ und J⁻ stattfindet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 528—31. 7/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

B. Macken, *Über die gegenseitige Mischbarkeit der Cadmiumhalogene*. Aus den Haltepunkten der Abkühlungskurven bestimmen sich die Schmelztemperaturen für CdCl₂ zu 563°, für CdBr₂ zu 567° u. für CdJ₂ zu 385°, Umwandlungserscheinungen treten durch Erwärmen und Abkühlen nicht ein. Indem auf rechtwinkligen Coordinaten die Temperaturen u. die in Molekülprozenten ausgedrückten Mischungsverhältnisse aufgetragen wurden, erhielt Vf. Temperaturkonzentrationsdiagramme. Bei Mischkrystallen von Cadmiumchlorid-Cadmiumbromid liegen die Erstarrungstemperaturen auf einer fast horizontal verlaufenden Kurve, die Mischung mit der niedrigsten Erstarrungstemperatur (550°) enthielt 40 Mol.-% CdCl₂ u. 60 CdBr₂. — Cadmiumbromid und -jodid sind krystallisiert völlig miteinander mischbar. Auf dem Diagramm tritt ein Feld hervor, in welchem die flüssige und feste Phase der Mischungen im Gleichgewichte sind. — Cadmiumjodid und -chlorid liefern nur eine beschränkte Anzahl von Mischkrystallen, in Mischungen mit mehr als 92 CdJ₂ oder weniger als 4 CdJ₂ tritt keine eutektische Krystallisation ein. Die Erstarrungskurven treffen sich bei 359° in einem Punkte, der einer Mischung aus 69 CdJ₂ und 31 CdCl₂ entspricht, welche als eutektisches Konglomerat aus den bei 359° gesättigten Grenzmischkrystallen fest wird. Auf dem Diagramm treten folgende Felder hervor: das, in dem flüssige Schmelzen stabil sind, zwei, in dem flüssige Schmelzen neben Mischkrystallen existenzfähig sind, die Existenzgebiete der Mischkrystalle, endlich ein Gebiet, in dem eutektische Konglomerate aus 2 Arten von Mischkrystallen bestandfähig sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 301—5. 15/5. Göttingen.)
HAZARD.

Organische Chemie.

L. Wagner, *Krystallographisch-chemische Untersuchung der Halogenide aliphatischer Ammoniumbasen*. Für das Messen serfießlicher Krystalle wird der Winter (nachts bei offenem Fenster oder vormittags, nachdem die trockene kalte Morgenluft erwärmt ist) empfohlen. D. wurde nach der Schwebmethode mittels Acetylen-tetrabromid und Toluol bestimmt. Alle untersuchten Stoffe sind unl. in Ä., meist auch in Äthylacetat, ll. dagegen in W. (schwieriger nur das Tetraäthylammoniumjodid). — I. Primäre Amine. a. Methylamin. *Methylammoniumchlorid*. F. 227 bis 228° unter Sublimation. Tetragonale Tafeln, Spaltbarkeit deutlich nach {001}, unvollständig nach {100}, optisch einachsigt negativ, mittelstarke Doppelbrechung. — *Methylammoniumbromid*. F. 250—251° unter geringer Sublimation, nach dem Erstarren jedesmal 2° tiefer schm. (wohl Zers.). I. Modifikation. Dünne, tetragonale

Tafeln, aus Äthyl- und Methylalkohol nach langem Verdunsten dickere Tafeln, vollkommen nach {001}, deutlich nach {100} spaltbar, optisch einachsige negativ, D. 1,835. — II. u. III. Modifikation. Beim Erhitzen dünner Spaltblättchen nach {001} eine zweite, doppeltbrechende Modifikation in unregelmäßig begrenzten breiten Lamellen, die beim Abkühlen wieder in die erste übergeht. Aus dem Schmelzflusse zunächst rechtwinklige Skelette einer optisch isotropen, also kubischen Modifikation, die beim Abkühlen in die II. u. erst bei ziemlich niedriger Temperatur in die I. Modifikation übergeht. — *Methylammoniumjodid*. Kein scharfer F., schm. bei 280—270° zu dunkelbrauner, fast schwarzer Fl. I. Modifikation, tetragonal-trapezoeidisch, 1:1,487. Aus W. Blättchen, aus A. würfelfartige Formen, aus A. + W. Tafeln mit Pyramiden- u. anderen Flächen. Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, deutlich nach {100}. Optisch einachsige, starke, negative Doppelbrechung. D. 2,235. II. Modifikation. Beim Erhitzen werden die Spaltungsblättchen kubisch, beim Abkühlen wieder tetragonal, aber nicht in der ursprünglichen Orientierung, sondern als doppeltbrechendes Aggregat. Auch aus dem Schmelzfluß erstarrt die Substanz zunächst kubisch. — b. Äthylamin: *Äthylammoniumchlorid*. F. 113° ohne Sublimation. I. Modifikation. Monoklin (wahrscheinlich sphenoidisch), 1,3724:1:0,7634, $\beta = 93^\circ 38'$. Gestreckte Tafeln. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, deutlich nach {001}. D. 1,216. II. Modifikation. Beim Erhitzen oder aus dem Schmelzflusse sieriiche, optisch einachsige, negative Skelette. — *Äthylammoniumbromid*. I. Modifikation. Monoklin, 1,3329:1:0,7413, $\beta = 93^\circ 1'$, flache Nadeln und Tafeln. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, ziemlich vollkommen nach {101}. D. 1,741. II. Modifikation, unregelmäßig begrenztes, doppeltbrechendes, optisch einachsige negatives Aggregat, das bei 91° sowohl beim Erwärmen, wie aus dem Schmelzflusse entsteht. — *Äthylammoniumjodid*. F. ziemlich scharf bei 188,5°. I. Modifikation, monoklin (sphenoidisch) 1,3096:1:0,7255, $\beta = 92^\circ 6'$, im allgemeinen spitz, keilförmig. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, ziemlich vollkommen nach {101}. D. 2,1. II. Modifikation optisch einachsige negative Tafeln bei 55—56° entstehend und sehr leicht in die I. Modifikation übergehend.

II. Sekundäre Amine. a. Dimethylamin. *Dimethylammoniumchlorid*. Nadeln und Tafeln, F. 170,5° ohne Sublimation. I. Modifikation, rhombisch 0,987:1:2. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {001}, weniger vollkommen nach {100}, deutlich nach {010}. Negativ. D. 1,033. II. u. III. Modifikation. Ein Spaltblättchen nach {001} wird beim Erhitzen optisch einachsige negativ doppeltbrechend. Beim Abkühlen entstehen erst um 30° gegen die Begrenzungslinien des Blättchens geneigte Lamellen, welche rasch durch ein zweites System um 45° gegen jene Linien geneigter Lamellen aufgesehrt werden. Aus dem Schmelzflusse entsteht die optisch einachsige Modifikation und zerfällt beim Abkühlen in ein rechtwinkliges Gittersystem der ersten. — *Dimethylammoniumbromid*. Nadelig bis tafelig, monoklin-prismatisch, 2,5254:1:2,4357, $\beta = 93^\circ 1'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {001} u. {100}. D. 1,608. — *Dimethylammoniumjodid*. Monoklin (sphenoidisch) 1,2668:1:1,1048, $\beta = 124^\circ 56'$. Spaltbarkeit vollkommen nach {110}, fast ebenso gut nach {001}. Starke Doppelbrechung. D. 2,025. Das Bromid ist sowohl mit dem Chlorid, wie mit dem Jodid mischbar. — b. Methyläthylamin. *Methyläthylammoniumchlorid*, dünne Blätter von rektangulärem Umriß. Aus dem Schmelzfluß isotrope Skelette, die rasch in optisch einachsige, negativ doppeltbrechende Tafeln übergehen und bei weiterem Abkühlen zu einem feinkristallinen, doppeltbrechenden Aggregat werden. — *Methyläthylammoniumbromid*, F. 85—88° unter starker Sinterung. Aus A. rektanguläre Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols parallel auslösen u. erwärmt blitzartig in eine doppeltbrechende Modifikation übergehen. Aus dem Schmelzfluß zunächst optisch einachsige, negative Skelette, die sich langsam in optisch zweiachsige Mosaikplatten umwandeln. — *Methyläthylammoniumjodid*. F. 67°, vorher sinternd. Monokline Nadeln, 1,3293:

1:0,4110, $\beta = 91^\circ 50'$. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}, deutlich nach {101}; D. 1,92. — c. Diäthylamin. *Diäthylammoniumchlorid*. F. 223,5°. Blätter. Aus dem Schmelzfluß optisch einachsige, negativ doppelbrechende Skelette, aus denen rektanguläre doppelbrechende Blättchen hervorgehen. — *Diäthylammoniumbromid*. Parallel auslöschende Blättchen. Beim Erwärmen, bzw. aus dem Schmelzflusse fünf verschiedene Modifikationen (siehe das Original). — *Diäthylammoniumjodid*. F. 172°. I. Modifikation rhombische, kurze (pseudohexagonale) Prismen, 0,5154:1:0,4163. Spaltbarkeit vollkommen nach {010}, ziemlich vollkommen nach {001}, unvollkommen nach {100}. Positiv, starke Doppelbrechung. D. 1,758. II u. III. Modifikation. Aus I bei 31° eine II. Modifikation. Aus dem Schmelzflusse zunächst rhombische Skelette, die ohne wahrnehmbare Änderung zu optisch einachsigen, negativen Platten werden (III). Daraus wird rasch ein doppelbrechendes, optisch zweiachsiges, wahrscheinlich rhombisches Aggregat (II), welches sehr langsam in ein feinkrystallines Haufwerk von I übergeht.

III. Tertiäre Amine. a. Trimethylamin. *Trimethylammoniumchlorid*. F. 277 bis 278°, von 200° an Sublimation und Sinterung. Nadeln. I. Modifikation. Monoklin, 0,8647:1:?, $\beta = 95^\circ 54'$. Vollkommene basische Spaltbarkeit, positiv, D. 1,056. II. Modifikation durch Erwärmen optisch einachsig, positiv doppelbrechend. — *Trimethylammoniumbromid*. F. 244° von 200° an Sublimation. I. Modifikation monoklin, 0,6851:1:0,9139, $\beta = 117^\circ 9'$. Säulen und Tafeln. Spaltbarkeit vollkommen nach {010} u. {100}, ziemlich vollkommen nach {001} u. {110}. Starke, positive Doppelbrechung. D. 1,594. II. Modifikation, optisch einachsig, positiv. Aus I oder aus dem Schmelzfluß bei 175°. — *Trimethylammoniumjodid*. F. 263°, von 200° ab Sublimation, dann bei 255° Sinterung. Monoklin, 0,6632:1:0,9426, $\beta = 118^\circ 26'$. Spaltbarkeit vollkommen nach {010}, ziemlich vollkommen nach {100}, {110} und {001}. Starke positive Doppelbrechung, D. 1,924. — b. Dimethyläthylamin. *Dimethyläthylammoniumchlorid*. I. Modifikation optisch zweiachsige u. positive, rhombische, dünne Prismen aus alkoh. Lsg. II. und III. Modifikation: Aus dem Schmelzflusse entstehen optisch einachsige, positiv doppelbrechende Mosaikplatten, die in Lamellen von rhomboedrischem Ansehen, u. zwar optisch einachsig, positiv übergehen. Eine weitere Umwandlung in die I. Modifikation war nicht nachzuweisen. — *Dimethyläthylammoniumbromid*. I. Modifikation rhombisch, 0,8976:1:?, dünne, lange Prismen. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {010}, weniger gute nach {001}. Optisch positiv. D. 1,386. II. und III. Modifikation. Verhalten aus der Schmelze genau wie beim Chlorid. Beim Erwärmen wird ein Spaltblättchen zunächst stärker doppelbrechend, dann optisch einachsig, positiv doppelbrechend. — *Dimethyläthylammoniumjodid*. F. 108—109°, vorher Sinterung. I. Modifikation hexagonal, 1:0,8465. Prismatische Spaltbarkeit, optisch einachsig, positiv mittelstark doppelbrechend. D. 1,697. II. Modifikation beim Erwärmen von Spaltungsblättchen und aus dem Schmelzfluß, optisch einachsig, Doppelbrechung positiv, nicht gut charakterisiert. — c. Diäthylmethylamin. *Diäthylmethylammoniumchlorid*. F. 178,5°. Wahrscheinlich rhombische Nadeln. — *Diäthylmethylammoniumbromid*. I. Modifikation. Lange, breite, rhombische, optisch positive u. zweiachsige Nadeln mit basischer Spaltbarkeit. II. Modifikation. Aus dem Schmelzfluß entstehen rhombische Skelette, welche rasch in optisch einachsige, positiv doppelbrechende Platten verschmelzen, deren Übergang in I nicht wahrgenommen werden konnte. — *Diäthylmethylammoniumjodid*, hexagonal(?), optisch einachsig positiv, D. 1,520. — d. Triäthylamin. *Triäthylammoniumchlorid*. Von 245° an Sublimation, F. 253—254°; hexagonal, 1:0,8451. Spaltbarkeit vollkommen nach {1010}, ziemlich vollkommen nach {0001}, mittlere positive Doppelbrechung, D. 1,073. — *Triäthylammoniumbromid*, von 225° an Sublimation, von 242° an Sinterung, F. 248°, hexagonale Täfelchen oder Nadeln, 1:0,8746. Spaltbarkeit vollkommen nach {0001}, ziemlich vollkommen nach {1010}, positive

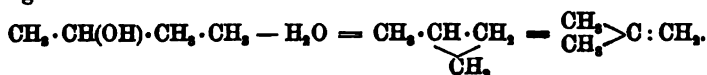
Doppelbrechung, D. 1,322. — *Triäthylammoniumjodid*, F. 181°, hexagonale Prismen. Spaltbarkeit vollkommen nach {0001}, weniger vollkommen nach {1010}. Optisch einachsig, Doppelbrechung +, D. wahrscheinlich 1,456. Mit dem Bromid mischbar.

Quaternäre Ammoniumbasen. a. Tetramethylammoniumhalogenide. *Tetramethylammoniumchlorid*, Beginn der Zers. bei 230°, Verflüchtigung bei 280°. I. Modifikation, ditetragonale Würfel. Spaltbarkeit deutlich nach {100} u. {001}, negative Doppelbrechung, D. 1,169. II. Modifikation. Die zwischen gekreuzten Nicols dunklen, basischen Spaltblättchen werden beim Erwärmen zu einem doppeltbrechenden Aggregat. — *Tetramethylammoniumbromid*. Beginn der Zersetzung bei 230°. Tetragonale Doppelpyramiden, 1:0,7131. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {100} und {001}, deutlich nach {101}, negative, schwache Doppelbrechung, D. 1,560. — *Tetramethylammoniumjodid*, Beginn der Zersetzung bei 230°, tetragonale Prismen und Rhombendodekaeder 1:0,7223. Spaltbarkeit vollkommen nach {100} und {001}, deutlich nach {101}. D. 1,835. — b. Trimethyläthylammoniumhalogenide. *Trimethyläthylammoniumchlorid*. I. Modifikation wahrscheinlich rhombisch, optisch zweiachsig. II. Modifikation kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Trimethyläthylammoniumbromid*. I. Modifikation rhombische Säulen, 1,0627:1:0,6484. Spaltbarkeit unvollkommen nach {010} und {100}, negative Doppelbrechung, D. 1,443. II. und III. Modifikation. In einem in Auslöschungstellung befindlichen Prisma erfolgt beim Erwärmen Aufhellung unter teilweiser Trübung und Zerreißung, bei weiterem Erwärmen entsteht die isotrope, also kubische III. Modifikation. — *Trimethyläthylammoniumjodid*. I. Modifikation, rhombische Säulen, 1,0538:1:0,6656. Spaltbarkeit deutlich nach {010} und {100}, weniger deutlich nach {001}, negative Doppelbrechung, D. 1,654. II. und III. Modifikation analog wie beim Bromid bei 67° eine zweite doppeltbrechende, bei 146° eine kubische Modifikation. — c. Dimethyldiäthylammoniumhalogenide. *Dimethyldiäthylammoniumchlorid*. I. Modifikation rhombisch (?), optisch zweiachsig, schwache negative Doppelbrechung. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Dimethyldiäthylammoniumbromid*. I. Modifikation, rhombische Tafeln, optisch zweiachsig, schwache, negative Doppelbrechung. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Dimethyldiäthylammoniumjodid*. I. Modifikation, rhombische (pseudo-hexagonale) Tafeln, 0,5269:1:0,2978, sehr schwache negative Doppelbrechung, D. 1,544. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — d. Triäthylmethylammoniumhalogenide. *Triäthylmethylammoniumchlorid*. I. Modifikation, monoklin prismatisch. II. Modifikation. Beim Erwärmen von I. Trübung, die hellen Partien sind noch doppeltbrechend und werden beim Abkühlen wieder zu I. unter Änderung der Stärke der Doppelbrechung. — *Triäthylmethylammoniumbromid*. I. Modifikation. Monokline Säulen, 0,5776:1:1,0082, $\beta = 122^\circ 22'$. Spaltbarkeit deutlich nach {010}, weniger deutlich nach {001}, schwache positive Doppelbrechung, D. 1,364. II. Modifikation, kubisch, durch Erwärmen aus I. — *Triäthylmethylammoniumjodid*. I. Modifikation, tetragonal, 1:0,5536. Spaltbarkeit undeutlich nach {111}, optisch einachsig, negative Doppelbrechung, D. 1,533. II. Modifikation, kubisch, bei 85° aus I. — e. Tetraäthylammoniumhalogenide. *Tetraäthylammoniumchlorid* bildet gern Verbb. mit dem jeweiligen Lösungsmittel, untersucht wurde $[N(C_4H_9)_4]Cl \cdot C_4H_9OH$ mit D. 1,098 u. $N(C_4H_9)_4Cl \cdot 4H_2O$ mit F. 37,5° und D. 1,084, beide sind monoklin prismatisch. — *Tetraäthylammoniumbromid*. I. Modifikation, hexagonal skalenoeдрisch, 1:1,4656, Doppelpyramiden, D. 1,397. II. Modifikation entsteht bei höherer Temperatur aus I., doppeltbrechend. — *Tetraäthylammoniumjodid*. I. Modifikation, tetragonal skalenoeдрisch, 1:0,5525 (vgl. SLAVIK, Ztschr. f. Krystallogr. 36. 274; C. 1902. II. 780). II. Modifikation, optisch isotrop, bei 203° aus I. — Wegen der Erörterung der krystallographischen Beziehungen sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 148—201. 14/5. München.)

ETZOLD.

Wl. Ipatjew u. W. Sdsitowecky, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* — *Katalytische Isomerisation der Butylene.* XII. Erhitzt man Isobutylalkohol bei Ggw. von Tonerde, so erhält man reines *Isobutylene* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1990; C. 1903. II. 335). Leitet man hingegen denselben Alkohol durch ein kupfernes Rohr, mit Zinkchlorid als Katalysator, so entsteht ein Gemisch aller drei Butylene. Bei der Zers. von Trimethylcarbinol in Ggw. von Tonerde entsteht nur das Isobutylene. — Um die Ursachen der B. der verschiedenen isomeren Butylene im zweiten Fall aufzuklären, wurden die reinen Butylene über Zinkchlorid bei verschiedenen Temperaturen geleitet; hierbei trat jedoch keine isomere Umwandlung derselben ein, zum Unterschied von den Amylenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2003; C. 1903. II. 336). Eine Aufklärung dieses Umstandes war von der Zers. des sekundären Butylalkohols in Ggw. von Tonerde zu erwarten.

Das als Ausgangsmaterial dienende *Methyläthylcarbinol* wurde nach WAGNER aus Acetaldehyd und Zinkäthyl dargestellt. Die Verb. war jedoch nicht ganz rein, sondern enthielt geringe Mengen Trimethylcarbinol. Es wurde daher zur Kontrolle eine andere Darstellungsmethode des Methyläthylcarbinols (aus Methyläthylketon und Nickeloxyd mittels Wasserstoff im Hochdruckapparat) gewählt. Diese Verb. war sehr rein; sie gab ein bei 117–120° sd. Jodid, welches im Gegensatz zu den Angaben von SCHESCHUKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 18. 211) durch W. verseifbar ist. Leitet man den dort gewonnenen sek. Butylalkohol durch ein mit Tonerde gefülltes Rohr bei 450°, so entsteht β -Butylene, daneben *Isobutylene* in Spuren. Die B. des letzteren kann am einfachsten dadurch erklärt werden, daß zunächst ein cyclischer KW-stoff entsteht, der nach früheren Vers. (l. c.) sehr leicht unter dem katalytischen Einfluß der Tonerde in einen Äthylenkohlenwasserstoff übergeht:



Wenn man aber Methyläthylcarbinol bei 450° durch ein mit ZnCl₂ gefülltes kupfernes Rohr leitet, so entsteht neben *Butylene* viel *Isobutylene*, außerdem aber *Methyläthylketon* u. ein fl. ungesättigter Kohlenwasserstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1827–30. 4/6. [25/2.] St. Petersburg. Lab. d. Michailowschen Artillerie-Akad.)

LUTZ.

W. Plotnikow, *Über die Verbindung des Aluminiumbromids mit Äther.* Der Vf. hat die Verbindung AlBr₃·C₂H₅O (vgl. NICKLÈS, C. r. d. l'Acad. des sciences 52. 869) dargestellt, indem er völlig farbloses, durch wiederholte Dest. gereinigtes AlBr₃ in dünner Schicht an den Wänden eines Probirröhrchens verteilte u. vorsichtig gekühlten, frisch destillierten Ä. hinzugab. Allmählich bildete sich die krystallinische M. der komplexen Verb. vom F. 47° (zugeschm. Capillare); ll. in Ä., Brom, Bal., Chlf., CS₂. Die Verb. wird durch W. sehr leicht zers., im übrigen ist sie recht beständig. Während Lagg. von AlBr₃ in Brom, CS₂, Chlf. zu den Nichtleitern zu zählen sind, leiten solche der komplexen Verb. in denselben Lösungsmitteln den elektrischen Strom. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 163–67. 2/6. 1907. [Sept. 1906.] Kiew. Univ.-Lab.)

LUTZ.

W. Luginin u. I. Kablukow, *Studium der Wärmetönung bei der Auflösung von ungesättigten Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff und Reaktionswärme bei der Addition von Brom.* Schluß. (Forts. von Journ. de Chim. physique 4. 209. 489; C. 1906. II. 658; 1907. I. 410.) Die früher angegebenen Zahlen bedürfen einer Korrektur, da die Lösungswärme der ungesättigten Verb. und die des gebildeten Bromids in Rechnung gesetzt werden muß. Die entsprechenden Lösungswärmen

werden nach dem früher benutzten Verf. bestimmt und nunmehr die folgenden Werte für die Additionswärmen des Broms als endgültige angegeben:

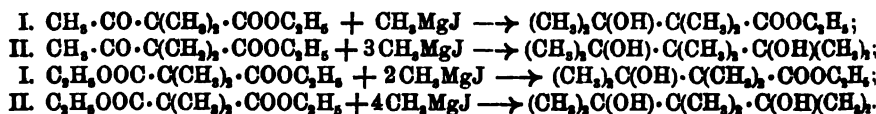
<i>Trimethyläthylen</i>	27226 cal.	<i>Carven</i>	27812 cal.
<i>Äthylalkohol</i>	28456 „	<i>Limonen</i>	28751 „
<i>Äthylacetat</i>	27598 „	<i>Zimtalkohol</i>	24040 „
<i>Äthylbromid</i>	27296 „	<i>Oleinsäure</i>	28719 „
<i>Äthylchlorid</i>	27264 „	<i>Elaidinsäure</i>	21968 „
<i>Links-Pinen</i>	35779 „	<i>Erucasäure</i>	39577 „
<i>Rechts-Pinen</i>	35759 „		

Die spezifische Wärme des *Tetrachlorkohlenstoffs* wurde zu 0,2049 bestimmt (Journ. de Chim. physique 5. 186—202. 30/4. Moskau. Thermochem. Lab. d. Univ.)

SACKUR.

A. Slawjanow, Über die Synthese des Hexamethyltrimethylenglykols und seine Umwandlungen. Zu 24,4 g Mg gibt man eine äth. Lsg. von 142 g trockenem CH_3J und, nach Beendigung der Rk., 50 g *Dimethylacetessigester* in Ä. Man erhitzt das Gemisch 3—5 Stdn. auf dem Wasserbad, kühlt es alsdann ab, gießt es auf Eis und extrahiert mit Ä., während man gleichzeitig allmählich mit Eg. ansäuert. Nach dem Trocknen der Fl. entfernt man den Ä. und fraktioniert bei 11 mm. Bei der methodischen Bearbeitung der verschiedenen Fraktionen konnten isoliert werden: 1. *Isobuttersäure*, die sich wahrscheinlich infolge der Säurespaltung des Dimethylacetessigesters bei den Operationen des Isolierens der verschiedenen Verb. gebildet hat. — 2. *Tetramethyläthylensmilchsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$, vom F. 152 bis 153°; die Verb. ist leicht durch Sublimation zu reinigen (REFORMATSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2839; C. 1896. I. 25). Sie zerfällt nicht, wie nach Analogien vermutet werden könnte, durch Kochen mit K_2CO_3 -Lsg. in Aceton und Isobuttersäure. — 3. *Hexamethyltrimethylenglykol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$; F. 76,5°, Kp_{755} . 223—225°, Kp_{11} . 118°. Die Verb. bildet farblose Krystalle von Camphergeruch und zusammenziehendem Geschmack; sie ist in W. unl., l. in Ä., Ä. und PAe. Durch Einw. von Säuren spaltet sie sehr leicht W. ab und geht in einen ungesättigten KW-stoff über.

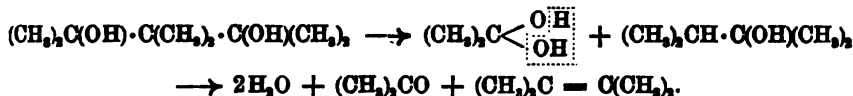
Die gleichen Prodd. wie mit Dimethylacetessigester erhält man auch mit Dimethylmalonester, nur ist die Ausbeute an Hexamethyltrimethylenglykol geringer. Neue interessante Nebenprodd. werden bei dieser Umsetzung nicht erhalten. — Die geschilderten Rkk. mit Dimethylacetessigester und Dimethylmalonester gehen etwa nach den folgenden Reaktionsbildern vor sich:



Das Hexamethyltrimethylenglykol geht unter dem Einfluß von Säuren, zuweilen auch schon von Magnesiumsalzen, in Aceton und Tetramethyläthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, vom Kp. 72—73°; der KW-stoff addiert leicht Brom unter B. des *2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutans*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, vom F. 169—170°. — Durch diese letzten Verss. ist die Struktur der Zersetzungsprodd. des Hexamethyltrimethylenglykols festgestellt. Um zu ermitteln, welches die Struktur des Bromids, das aus dem Glykol und HBr dargestellt werden kann (s. unten), ist, vereinigt der Vf. zunächst Tetramethyläthylen mit HBr; es entsteht ein *Monobromid*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, neben geringen MM. des oben erwähnten Dibromids, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, vom F. 169 bis 170°. Das Monobromid kann eine symm. Zus., $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, oder infolge von Isomerisation eine unsymm., $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, haben. Durch die

beiden folgenden Verss. konnte diese Frage entschieden werden. Zunächst konnte festgestellt werden, daß bei Einw. von Br auf das Monobromid das bekannte symm. Dibromid vom F. 169—170° entsteht. Zweitens bildet sich bei der Verseifung des Monobromids mit W. *Dimethylisopropylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, vom Kp_{748} . 117° (vgl. PAWLOW, LIEBIGS Ann. 196. 123); der bei dieser Rk. frei werdende HBr bewirkt zum Teil eine Wasserabspaltung beim Carbinol, so daß als zweites Prod. *Tetramethyläthylen* gewonnen wird. Dem Monobromid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$, ist also die symm. Struktur zuzusprechen.

Hexamethyltrimethylenglykol wird durch Brom und P unter Spaltung des Moleküls in das krystallinische *Dibromtetramethyläthylen* (F. 169—170°) übergeführt, durch HBr in *Monobromtetramethyläthylen*; das Bromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ war also nicht zu erhalten. — Den Zerfall des Hexamethyltrimethylenglykols unter der Einw. von Säuren erklärt der Vf. in folgender Weise:



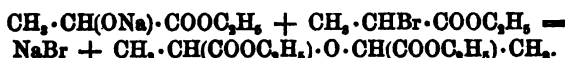
Indem der Vf. seine Resultate mit denen GRIGNARDs zusammenstellt, kommt er zu dem allgemeinen Schluß, daß man, unter Verwendung von verschiedenen Magnesiumhalogenalkylen und disubstituierten Acetessig- oder Malonestern, die Möglichkeit hat, in leichter Weise β -Oxysäuren und ditertiäre β -Propylenglykole mit verschiedenen Radikalen darzustellen. Diese letzteren zerfallen leicht unter dem Einfluß von Säuren und bieten daher einen neuen Weg zur erfolgreichen Darst. von verschiedenartigen vierfach substituierten Äthylen-KW-stoffen und von verschiedenen Ketonen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 140—60. 2/6. 1907. [12/4. 1906.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Direkte Hydrierung der Carbylamine der Fettreihe*. Unterwirft man die verschiedenen Carbylamine der Fettreihe der direkten Hydrierung in Ggw. von Ni bei Temperaturen unterhalb 180°, so polymerisiert sich ein Teil des Carbylamins unter B. teeriger Prodd., welche in der Röhre zurückbleiben und allmählich die Aktivität des Ni herabsetzen. Ein anderer Teil des Carbylamins isomerisiert sich zum Nitril $\text{R}\cdot\text{CN}$, welches die Amine $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ u. $(\text{R}\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$ unter gleichzeitiger Abspaltung von NH_3 liefert. Der größte Teil des Carbylamins wird aber in n. Rk. zum Amin $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ reduziert, in Übereinstimmung mit der GAUTIERschen Carbylaminformel $\text{R}\cdot\text{N}:\text{C}$. — *Methylcarbylamin* liefert dementsprechend als Hauptprod. *Dimethylamin*, als Nebenprodd. Äthylamin u. Diäthylamin, *Äthylcarbylamin* in analoger Weise *Methyläthylamin*, bezw. Propylamin u. Dipropylamin. Das *Bismethoxyäthylcarbylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}:\text{C}$, Öl, $\text{Kp. } 91^\circ$, wird in der Hauptsache zu Methylbismethoxyäthylamin, in geringerem Maße zu Bismethoxypropylamin, $\text{Kp. } 83^\circ$, u. dem korrespondierenden, sekundären Amin reduziert. — *Methylbismethoxyäthylamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, farblose, bewegliche Fl. von durchdringendem, nicht unangenehmem Laubgeruch, $\text{Kp. } 58\text{—}60^\circ$, bildet in Berührung mit feuchter CO_2 ein festes, sich allmählich gelb färbendes Carbonat. Das Chlorhydrat ist zerfließlich, das wl. Oxalat schm. unter Zers. bei 160° . — *Methyl- α -bismethoxyäthyl- α -phenyl- β -harnstoff*, aus dem Methylbismethoxyäthylamin und Phenylisocyanat, rhombische Nadeln u. Blättchen aus A., F. 118° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 955 bis 957. [6/5.*]) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo, *Über eine bemerkenswerte Additionsreaktion von Fulminsäure*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Vf. und TAMBURELLO, Giorn. di scienze naturali

ed. econom. di Palermo 26. 71; C. 1907. I. 26.) Vf. hat seine Unters. zunächst auf das *Chlorformoxim*, $(\text{H}(\text{Cl})\text{C}:\text{NOH})$, ausgedehnt und wendet sich gegen JOWITSCHITSCH (LIEBIGS Ann. 347. 233; C. 1906. II. 417), der die von NEF gegebene Konstitution in Zweifel zieht. Für diese spricht aber das Verhalten des Chlorformoxims in äth. Lag. gegen Diasomethan, da dabei kein Methyläther, $(\text{H}(\text{Cl})\text{C}:\text{NOCH}_3)$, entsteht, sondern ein polymerer Fulminäther, d. h. eine Dissoziation des Chlorids ist anzunehmen, analog wie bei dem SCHOLVIENSchen Metafulminursäurehydrat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, eine Abspaltung von W. durch Diasomethan eintritt. Besser als das Chlorformoxim und das vom Vf. aus Natriumfulminat durch konz. HBr bereitete *Bromhydrat* des *Carbyloxims* eignet sich das weit beständigere, analog erhältliche *Jodhydrat* des *Carbyloxims*, weiße, glänzende M., F. unter schwachem Explodieren 65°, bei 15° einige Tage, besonders im Vakuum, lichtgeschützt haltbar. Verhält sich gegen Anilin, AgNO_3 etc. wie das Chlorhydrat, dissoziiert ebenfalls in HJ u. Carbyloxim, wie man es am Freiwerden von Jod verfolgen kann. Schließlich vermochte Vf. noch nachzuweisen, daß bei Einw. von salpetriger S. auf Fulminsäure *Methylnitrosäure* (Nitroformoxim), $(\text{H}(\text{NO})\text{C}:\text{NOH})$, entsteht, das im Verhalten und Aussehen den 3 entsprechenden Halogeniden gleicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 545—52. 7/4. Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

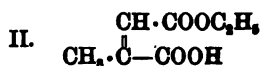
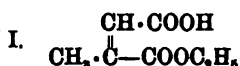
E. Jungfleisch und M. Godchot, *Über die inaktive Dilactylsäure*. Zur Darst. von Dilactylsäure erwies sich das Verf. von TANATAR und TSCHELEBIEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 22. 107; C. 91. I. 17) als wenig geeignet. Bei einer Wiederholung der Verss. von V. BRÜGGEN (LIEBIGS Ann. 148. 224) zur Darst. von Dilactylsäurediäthylester haben Vf. die von dem letzteren Autor beobachtete B. von Äthylactylmilchsäureäthylester nicht bestätigen können, vielmehr erhielten sie stets Dilactylsäurediäthylester. Die beste Ausbeute (ca. 70%) wurde erzielt, wenn die Na-Verb. des Milchsäureäthylesters zuvor in fester Form abgeschieden u. diese mit α -Chlor- oder α -Brompropionsäureäthylester in Rk. gebracht wurde:



Dilactylsäurediäthylester, farblose Fl. von äth. Geruch, Kp_{15} . 110—112°, D_{20}^{25} . 1,1051, unl. in W., sd. bei n. Druck unter geringer Zers., wird durch sd. alkoh. Natronlange glatt verseift. Das Na-Salz der Dilactylsäure krystallisiert aus A. in wasserfreien Nadeln. Die durch Zers. des Na-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 gewonnene freie *Dilactylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, krystallisiert aus Bsl. in dünnen Blättchen, aus W. in wasserfreien, ziemlich voluminösen Prismen, F. 106°, ll. in W. u. A., wl. in Bsl. geht bei der Dest., selbst im Vakuum, unter Austritt von 1 Mol. W. in das mit dem

Dilactid isomere *Dilactylsäureanhydrid*, $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}$, farblose Fl., Kp_{20} . 110°, über. In Berührung mit W. regeneriert das Anhydrid allmählich die Dilactylsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 979—81. [6/5.*]) DÜSTERB.

Richard Anschütz, *Über die Ester-, Amid-, Anilid- und p-Toluididsäuren der Mesaconsäure*. Vf. hat früher mit DRUGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2649. 2652; C. 98. I. 28) die halbseitige Esterifizierung unsymmetrischer, aliphatischer Dicarbonsäuren und die halbseitige Verseifung ihrer neutralen Ester studiert. Er war damals zu der Ansicht gelangt, daß durch halbseitige Verseifung des neutralen *Mesaconsäureäthylesters* β -*Mesaconäthylestersäure* (I.) vom F. 67—68° (identisch mit



der aus Methylacetessigester nach CLOËZ dargestellten S.), durch halbseitige Veresterung der Mesaconsäure dagegen die isomere α -Mesaconäthylestersäure (II.) vom F. 42° entstünde. Diese Auffassung hat sich als unrichtig erwiesen. Es hat sich gezeigt, daß die durch halbseitige Veresterung entstehende S. kein Individuum, sondern ein Gemisch der beiden isomeren Estersäuren ist. Die beiden SS. haben den gleichen F., aber der F. des Gemisches beider liegt etwa 20° tiefer. Die aus Methylacetessigsäuremethylester dargestellte Mesacon- β -methylestersäure schm. beträchtlich höher als die durch halbseitige Verseifung des neutralen Mesaconsäuremethylesters erhaltene, nahezu einheitliche Estersäure, die demnach Mesacon- α -methylestersäure ist.

Über die Mesaconmethyl- u. -äthylestersäuren und ihre Abkömmlinge (mitbearbeitet von Ferdinand Haas und Otto Sieplein). Durch halbseitige Veresterung von 150 g Mesaconsäure mit 600 g 4%iger methylalkoh. Salzsäure wurde neben neutralem Ester ein Gemisch beider Estersäuren erhalten (F. ca. 36 bis 46°), das nicht zerlegt werden konnte. Bei der halbseitigen Verseifung des neutralen Mesaconsäuremethylesters mit der monomolekularen Menge KOH in Methylalkohol entstand nur Mesaconsäure- α -monomethylester, $C_6H_8O_4$. Krystalle aus PAe. F. 52°. 100 Tle. W. lösen bei 20° 12,07 Tle. $K = 0,0353$. Durch halbseitige Veresterung von 20 g Mesaconsäure mit 0,4 g HCl in 80 g Äthylalkohol entsteht wiederum ein Gemisch von α - und β -Estersäure (F. 42—45°) aus dem geringe Mengen reiner α -Estersäure gewonnen werden konnten. Bei halbseitiger Verseifung des neutralen Mesaconsäureäthylesters (28 g) mit 8,5 g KOH in A. entsteht Mesaconsäure- α -monomethylester, $C_7H_{10}O_4$ (II.). Nadeln aus Bzl. F. 67°. $K_{p_{14}}$ 141,6 bis 142,2°; II. in Ä., A. u. Chlf.; wl. in k. PAe. 100 Tle. W. lösen bei 20° 1,91 Tle. $K = 0,0342$.

Mesaconsäure- β -monomethylester, $C_6H_8O_4$, entsteht, wenn man 45 g Brom zu 20 g Methylacetessigester und 8 g W. tropfen läßt und das entstehende Bromprod. mit 50 g $BaCO_3$ und 100 ccm W. auf dem Wasserbad erhitzt. Nadeln aus PAe. F. 84°. $K_{p_{15}}$ 135—137°; sl. in Bzl.; ll. in Chlf. und Ä. 100 Tle. W. lösen bei 20° 2,55 Tle. $K = 0,051$. — Mesaconsäure- β -monomethylester, $C_7H_{10}O_4$ (I.), entsteht analog nach der Vorschrift von CLOËZ. Weiße Nadeln aus PAe. F. 68°. Prismatische Krystalle aus Bzl.; ll. in A., Ä., Chlf. 100 Tle. W. lösen bei 20° 1,49 Tle. $K = 0,0553$. Die vier Estersäuren bilden Ag-Salze (käsige Ndd.) von der normalen Zus. $C_6H_7O_4Ag$, bezw. $C_7H_9O_4Ag$. — Ammoniumsalz der α -Methylestersäure, $C_6H_{11}NO_4$. Pulver. F. 153—154°; sl. in W.; sl. in A.; unl. in Ä. — Ammoniumsalz der β -Methylestersäure, $C_6H_{11}NO_4$. F. 144—146°. Verhält sich wie das α -Salz. — Ammoniumsalz der α -Äthylestersäure, $C_7H_{13}NO_4$. Weißes Pulver. F. 127—128°; sl. in W.; ll. in A.; unl. in Ä. — Ammoniumsalz der β -Äthylestersäure, $C_7H_{13}NO_4$. Weißes Pulver. F. 102—103°. Verhält sich wie das α -Salz.

Mesacon- α -methylestersäure- β -chlorid, $C_6H_7O_4Cl$, entsteht in Chlf.-Lsg. mit PCl_5 . $K_{p_{15}}$ 80°. D_{20}^{25} 1,224. — Mesacon- β -methylestersäure- α -chlorid, $C_6H_7O_4Cl$. $K_{p_{15}}$ 79 bis 80°. D_{20}^{25} 1,232. — Mesacon- α -äthylestersäure- β -chlorid, $C_7H_9O_4Cl$. $K_{p_{15}}$ 86 bis 87°. D_{20}^{25} 1,173. — Mesacon- β -äthylestersäure- α -chlorid, $C_7H_9O_4Cl$. $K_{p_{15}}$ 88 bis 90°. $K_{p_{15}}$ 92—93°. D_{20}^{25} 1,184. Die entsprechenden Säureanhydride entstehen als Nebenprodd. bei der Darst. der vorstehenden Chloride. — Mesacon- α -methylestersäureanhydrid, $C_{11}H_{11}O_7 = [CH_3OOC \cdot CH=CH(CH_2) \cdot CO]_2O$. Öl. $K_{p_{15}}$ 190 bis 195°. D_{20}^{25} 1,232. — Mesacon- β -methylestersäureanhydrid, $C_{11}H_{11}O_7 = [CH_3OOC \cdot CH(CH_2)=CH \cdot CO]_2O$. Gelbes Öl. $K_{p_{15}}$ 190—195°. D_{20}^{25} 1,263. — Mesacon- α -äthylestersäureanhydrid, $C_{14}H_{19}O_7$. $K_{p_{15}}$ 202—203°. D_{20}^{25} 1,159. — Mesacon- β -äthylestersäureanhydrid, $C_{14}H_{19}O_7$. $K_{p_{14}}$ 200—205°. D_{20}^{25} 1,187. Die folgenden gemischten Methyläthylester wurden aus den Silbersalzen der Estersäuren erhalten.

Mesacon- α -äthyl- β -methylester, $C_8H_{13}O_4$. Kp_{15} . 95,2—95,6°. D_{20}^{25} . 1,079. — *Mesacon- α -methyl- β -äthylester*, $C_8H_{13}O_4$. Kp_{15} . 97—98°. D_{20}^{25} . 1,078.

Die Amid-, Anilid- und p-Toluididsäuren der Mesaconsäure (mitbearbeitet von JULIEN DRUGMANN, FERDINAND HAAS und OTTO SIEPLEIN). Die früher von DRUGMANN (Inaug.-Diss. Bonn 1898) aus den vermeintlichen beiden Äthylestersäuren erhaltenen beiden Amidsäuren erwiesen sich beide als identisch, und zwar als *Mesacon- α -amidsäure*. Läßt man auf die Chloride der durch halbseitige Veresterung der Mesaconsäure entstehenden Methylestersäuren Ammoniak einwirken, so erhält man ebenfalls ein Gemisch der Methylester von α - u. β -Mesaconamidsäure. Bei der halbseitigen Veresterung entstehen also stets beide Estersäuren nebeneinander. Leitet man NH_3 -Gas in eine trockne, ätherische Lsg. von Mesaconsäure- β -methylesterchlorid (nach CLOEZ dargestellt), so entsteht *Mesacon- α -amidsäure- β -methylester* (s. weiter unten). Analog entsteht aus dem Chlorid der durch halbseitige Verseifung des Dimethylesters erhaltenen Estersäure oder aus dem Ag-Salz der β -Amidsäure mit Jodmethyl *Mesacon- β -amidsäure- α -methylester*, $C_8H_{11}NO_3 = CH_3OOC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus Ä. F. 103°. — *Mesacon- β -amidsäure- α -äthylester*, $C_7H_{11}NO_3 = C_2H_5OOC \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem α -Äthylestersäure- β -chlorid und NH_3 in Ä. oder aus dem Ag-Salz der β -Amidsäure beim Stehen mit Jodäthyl. F. 78°; swl. in Ä., A., Bzl. und Chlf.; swl. in PAe. — *Mesacon- β -amidsäure*, $C_8H_9NO_3 = NH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)=CH \cdot CO_2H$. Aus dem Methyl-ester beim Stehen mit methylalkoh. KOH. Krystalle aus W. F. 174°. — NH_4 -Salz, $C_8H_{10}N_2O_3$. F. 144—146°. Sehr hygroskopisch; unl. in Bzl., Ä., Chlf. und PAe. — Ag-Salz, $C_8H_8NO_3Ag$. Weiße Nadelchen. — *Mesacon- α -amidsäure- β -methylester*, $C_8H_{11}NO_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOCH_3$. Aus dem Silbersalz der α -Amidsäure mit Jodmethyl oder aus dem β -Methylesterchlorid mit NH_3 . Krystalle aus Ä. F. 117°; swl. in Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. — *Mesacon- α -amidsäure- β -äthylester*, $C_7H_{11}NO_3 = NH_2CO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem β -Äthylesterchlorid mit NH_3 oder aus dem α -amidsaurem Silber mit C_2H_5J . Harte Kryställchen aus Ä. F. 96°; ll. in A., swl. in Bzl., Chlf.; wl. in Ä. — *Mesacon- α -amidsäure*, $C_8H_9NO_3 = NH_2CO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOH$. Aus den beiden vorstehenden Estern (1 g) beim Stehenlassen mit alkoh. KOH (0,36 g KOH) Krystalle aus W. F. 222°; ll. in A. und h. W.; swl. in Ä.; unl. in Bzl. und Chlf. — NH_4 -Salz, $C_8H_{10}N_2O_3$. Nadeln aus A. F. 183—184°; wl. in k. A.; unl. in Bzl., Ä. und Chlf. — Ag-Salz, $C_8H_8NO_3Ag$. Käsiges Nd.

Läßt man auf die Chloride der durch halbseitige Veresterung entstehenden Mesaconestersäuren in Ä. Anilin einwirken, so erhält man Gemische von α -Ester- β -anilid und β -Ester- α -anilid, die sich durch Krystallisation und Verseifung trennen lassen, und die gemischte Natur der genannten Estersäuren beweisen. — *Mesacon- β -anilidsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOH$. Aus ihren Estern durch Stehenlassen mit alkoh. KOH. Blättchen aus h. W. F. 163°. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}ON_3Ag$. Käsiges Nd. — *Mesacon- β -anilidsäure- α -methylester*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot C(CH_3)=CHCOOCH_3$. Aus dem α -Methylesterchlorid mit Anilin oder aus dem Silbersalz der Anilidsäure mit Jodmethyl. F. 91—92°. — *Mesacon- β -anilidsäure- α -äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$. Aus dem α -Äthylesterchlorid u. Anilin in Chlf. Nadeln aus 70%ig. Essigsäure. F. 72°; ell. in A., Ä., Chlf.; swl. in Bzl., Eg. und h. PAe. — *Mesacon- α -anilidsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOH$. Aus den Estern mit KOH. Mrk. Nadelchen aus A. F. 202°; swl. in sd. W.; ll. in A.; swl. in Ä., Chlf. u. Bzl. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$. Käsiges Nd. — *Mesacon- α -anilidsäure- β -methylester*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOCH_3$. Aus dem β -Methylesterchlorid mit Anilin oder aus dem Ag-Salz der α -Anilidsäure mit CH_3J . Nadeln aus Methylalkohol. F. 92°; ll. in A., Eg., Bzl. und Ä. — *Mesacon- α -anilidsäure- β -äthylester*,

$C_6H_5NO_2 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem β -Äthylesterchlorid. Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 92°; all. in A. und Ä.; swl. in Bzl., Eg. u. h. PAe.

Mesacon- β -toluididsäure, $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOH$. Aus dem Ester mit KOH. Nadelchen aus W. F. 184°, wl. in W. — Ag-Salz, $C_{11}H_{11}NO_2 Ag$. Weißes Pulver. — *Mesacon- β -toluididsäure- α -methylester*, $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOCH_3$. Aus dem Ag-Salz mit CH_3J oder aus dem α -Methylesterchlorid und p-Toluidin. F. 105°. — *Mesacon- β -toluididsäure- α -äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$. Aus dem α -Äthylesterchlorid und p-Toluidin. Nadeln aus 50%iger Essigsäure. F. 99°, ll. in A., Ä., Chlf., all. in Bzl. — *Mesacon- α -p-toluididsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOH$. Aus den Estern durch Verseifung. Nadeln aus W. F. 196°. Blättchen aus verdünntem A., ll. in A., wl. in W., Ä., Chlf. u. Bzl. — Ag-Salz, $C_{11}H_{11}NO_2 Ag$. Weißes Pulver. — *Mesacon- α -p-toluididsäure- β -methylester*, $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOCH_3$. Aus dem β -Methylesterchlorid mit p-Toluidin oder aus dem Ag-Salz mit CH_3J . Nadeln aus Methylalkohol oder Blättchen aus 70%iger Essigsäure. F. 135°, all. in A., Ä., Eg. — *Mesacon- α -p-toluididsäure- β -äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem β -Äthylesterchlorid und p-Toluidin. Nadeln aus 70%iger Essigsäure. F. 103°.

Über die halbseitige Umsetzung von Anilin und p-Toluidin mit Mesaconylchlorid (mitbearbeitet von Oswald Scharfenberg u. Otto Sieplein). Es zeigt sich, daß im Mesaconylchlorid das α -Chlorcarbonyl leichter mit Basen reagiert als das β -Chlorcarbonyl. — *Mesaconylchlorid* wurde aus Mesaconsäure mit PCl_5 gewonnen. Kp.₁₄. 64–65°. — *Mesacon- α -anilidsäurechlorid*, $C_{11}H_{10}NO_2Cl = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COCl$. Aus 6 g Mesaconylchlorid in absol. Ä. mit 2 Mol. Anilin in 200 ccm Ä. Krystalle aus Bzl. F. 107°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., unl. in PAe. Liefert mit verd. NaOH *Mesacon- α -anilidsäure*, mit Methylalkohol *Mesacon- α -anilidsäure- β -methylester*. — *Mesacon- α -p-toluididsäurechlorid*, $C_{11}H_{11}NO_2Cl = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot COCl$. Aus 11,4 g p-Toluidin in 200 ccm trockenem Ä. und 8,7 g Mesaconylchlorid in 100 g Ä. Schwefelgelbe Nadeln aus Bzl. F. 115°, ll. in Ä., Chlf. u. h. Bzl., unl. in PAe. Liefert analog die α -p-Toluididsäure und deren β -Methylester.

Mesacon- α -anilid- β -amid, $C_{11}H_{11}N_2O_2 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot CONH_2$. Aus dem α -Anilidsäurechlorid in Ä. mit NH_3 -Gas. Nadeln aus W. F. 165°, ll. in A. u. h. W., wl. in k. W. u. Ä. — *Mesacon- α -p-toluidid- β -amid*, $C_{11}H_{11}N_2O_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot CONH_2$. Aus dem α -p-Toluididsäurechlorid analog. Nadeln aus h. W. F. 177–178°, ll. in A. u. h. W., wl. in Chlf., Ä., Bzl. und k. W. — *Mesacon- α -anilid- β -p-toluidid*, $C_{11}H_{11}N_2O_2 = C_6H_5NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem α -Anilidchlorid und p-Toluidin. Nadeln aus 75%ig. A. F. 189°, swl. in W., wl. in Ä. u. Bzl., ll. in A. — *Mesacon- α -p-toluidid- β -anilid*, $C_{11}H_{11}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot NHCO \cdot C(CH_3)=CH \cdot CONHC_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem α -p-Toluididchlorid u. Anilin. Nadeln aus 85%ig. A. F. 183°, all. in A., swl. in W. u. Ä. — *Mesacon-p-toluidid*, $C_{11}H_{11}N_2O_2 = CH_2 \cdot C_6H_4NHCO \cdot CH=C(CH_3) \cdot CONHC_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln aus A. F. 212°, swl. in h. W. u. Ä.

Die Konstitution von PEBALS saurem mesaconsauren Silber (mitbearbeitet von Otto Sieplein). Das von v. PEBAL (LIEBIGs Ann. 78. 139) beschriebene Salz entsteht, wenn man das neutrale Salz aus 2,5 g Mesaconsäure in eine sd. Leg. von 21 g Mesaconsäure in 700 ccm W. einträgt. Es erwies sich bei der Umsetzung mit CH_3J u. C_2H_5J im wesentlichen als β -Monosilbersalz, $HOOC \cdot CH=C(CH_3) \cdot COOAg$, das sich wahrscheinlich seiner Schwerlöslichkeit wegen bildet, obwohl das β -Carboxyl schwächer sauer ist, als das α -Carboxyl. (LIEBIGs Ann. 353. 139–206. 4/5. [10/1.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Katsnji Inouye, Über die Einwirkung von Zinkoxydammoniak auf *d*-Galaktose und *l*-Arabinose. Bei der Einw. von Zinkoxydammoniak auf Traubenzucker bildet sich Methylimidazol (KNOOP, WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; C. 1906. I. 1142). Wird der Rk.-Masse Acetaldehyd zugesetzt, so entsteht Dimethylimidazol (WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3886; C. 1907. I. 100). — Vf. hat nun (vgl. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 799; C. 1907. I. 1107) zwei Zuckerarten anderer Konfiguration, *d*-Galaktose und *l*-Arabinose, in dieser Hinsicht untersucht und festgestellt, daß beide mit einer Lsg. von ZnO in NH_3 bei 6-wöchiger Einw. gleichfalls *Methylimidazol* liefern. — Pikrolonat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$. Nadeln aus A.; F. 287–288,5° unter Zers. — Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$; Prismen aus Ä.; F. 161–162°. — Chloroplatinat, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbrote Nadeln; F. 206°; wl. in k. W.; l. in h. W. — Chloraurat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{HAuCl}_4$, gelbe Nadeln; F. 200°. — *Dibenzoyldiaminoäthyl*en, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Methylimidazol beim Behandeln mit Benzoylchlorid und NaOH; Nadeln; F. 142°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1890–92. 11/5. [15/4.] Kyoto. Med.-chem. Ind. d. Univ.)

STELZNER.

Arthur Rosenheim und Richard Levy, Über wasserfreie Rhodanwasserstoff-säure. (Vorläufige Mitteilung.) Den Vff. ist es gelungen, wirklich reinen wasserfreien Rhodanwasserstoff — die kondensierte Fl. von KLASON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 403; C. 87. 653) besteht aus einem Gemisch von H_2S , SO_2 , CS_2 und HCN mit bis zu 40–50% HSCN — zu erhalten, indem sie nach Möglichkeit Wärme — auch Reaktionswärme — sowie Feuchtigkeit vermieden. Zur Darst. mischt man in einem Fraktionierkolben von ca. 200 ccm Inhalt ungefähr 20 g durch Schmelzen entwässertes u. gepulvertes Kaliumrhodanid mit etwa gleich viel P_2O_5 , setzt an das Destillationsrohr des Kolbens kurz ohne Kühler eine kleine, in einem DEWARschen Gefäß mit Kältemischung gekühlte Vorlage (Gaswaschflasche) an, verschließt den Hals des Kolbens mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Bohrung ein mit konz. H_2SO_4 beschickter Hahntrichter, durch dessen zweite eine Glascapillare führt, verbindet letztere mit einem H-Apparat, kühlt den Fraktionierkolben mit Eis, füllt die ganze Vorrichtung mit H u. evakuiert unter stetigem Nachströmen des H an der Saugpumpe bis auf ca. 40–60 mm. Läßt man dann unter fortgesetztem Schütteln des Kolbens tropfenweise H_2SO_4 einfließen, so entweichen farblose Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse kondensieren und als solche reine 100%ige HSCN vorstellen. Die im Destillationsrohr sich verdichtenden Dämpfe färben sich allmählich gelb u. dann rot, u. die Reaktionsmasse im Kolben nimmt durch Zersetzungsprodd. der HSCN tiefgelbe Farbe an.

Der krystallisierte Rhodanwasserstoff ist bei 0° im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden haltbar, schmilzt darüber (schätzungsweise bei ca. 5°) schnell unter allmählicher Gelbfärbung, die gelbliche Schmelze wird bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur, im geschlossenen Gefäß innerhalb 10–15 Minuten tiefrot und erstarrt dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung zu feinen gelben Krystallnadeln. Die wasserfreie S. ist in W. von 0° fast ohne Zers. in jedem Verhältnis löslich, mit W. von gewöhnlicher Temp. scheiden sich schnell die Polymerisationsprodd. ab; die S. ist auch all. in A. u. Ä., hat im frischen Zustand scharf ätzenden Geruch, beim Stehen an der Luft tritt Blausäuregeruch auf; sie wirkt auf die Haut stark ätzend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2166–69. 11/5. [30/4.] Berlin N. Wissensch.-Chem. Lab.)

BLOCH.

Richard Burian, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Diazaminoverbindungen der Purinbasen. Diazobenzolsulfosäureadenin. Die Rk. zwischen Adenin und Diazokörpern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 696; C. 1904. I. 1560) verläuft bei

Ggw. von überschüssigem Alkali mehr oder minder unvollständig; arbeitet man ohne Alkaliüberschuß, so erhält man sowohl aus natürlichem wie von synthetischem Adenin das Kuppelungsprod. in ganz befriedigender Ausbeute. Auch die fertige Verb. ist alkaliempfindlich. Ein quantitatives Verf. zur Darst. des *Diasobenzolsulfosäurediamins* besteht im folgenden. 5 g Adenin (1 Mol.) werden in 74 ccm n. NaOH (2 Mol.) gel. u. 6,8 g Diasobenzolsulfosäure (1 Mol.) in 50 ccm W. aufgeschwemmt. Beide Fl. werden bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt, dann die alkal. Adeninlag. portionenweise unter fortdauernder Kühlung und kräftigem Umschütteln in die Diasokörperaufschwemmung eingetragen. Die Fl. färbt sich hierbei anfangs bräunlich gelb, dann intensiv rot. Schließlich fügt man 36,5 ccm n. H_2SO_4 hinzu. Zur Abscheidung der entstandenen Verb. gießt man die halbgefrorene Fl. in ca. 75 ccm gekühlter 20%iger H_2SO_4 ; das Prod. fällt in dichten, braungelben Flocken aus, die absentrifugiert und abgesaugt werden. Zur Reinigung des Rohprod. wird es noch feucht in ein sehr stark abgekühltes Gemenge von 50 ccm konz. H_2SO_4 u. 18 ccm W. gel. und die tiefrote, grünlich fluoreszierende Lag. in ca. 200 ccm k. W. gegossen. Die Verb. fällt mikrokristallinisch mit hellgelber Farbe aus; das abgesaugte Prod. wird mit 80%igem A., absol. A. und Ä. gewaschen. Ausbeute ca. 50% der Theorie. — Hellgelbe, mkr. Nadeln, bei 200° Zers. (ohne zu schmelzen) unter Aufschäumen und hellbrauner Verfärbung. In A. Ä. unl.; in k. W. wl.; in sd. W. löst es sich unter teilweiser Zers. Sll. (unter Zers.) in Alkalien, auch in gesättigtem Barytwasser; die Farbe der alkal. Lag. ist rötlich gelb mit grünlich-gelber Fluorescenz. Das Ag-Salz der Verb. ist unl. in NH_3 . Zus. $C_{11}H_8N_4SO_2$. — Viel weniger als NaOH eignet sich Sodalg. zur Ausführung der Diazork. mit Adenin. — In Übereinstimmung mit früheren Angaben fand Vf., daß *Coffein*, *Theobromin*, auch wenn man nach dem oben angegebenen quantitativen Verf. arbeitet, nicht, das *Theophyllin* hingegen wohl, mit der Diasobenzolsulfosäure reagiert. 8 g Theophyllinnatrium werden in 40 ccm W. + 40 ccm n. NaOH gel. und 7,2 g Diasobenzolsulfosäure in 40 ccm W. aufgeschwemmt. Man verfährt, wie beim Adenin beschrieben, u. fügt zum Schluß zu dem tiefroten Gemisch 40 ccm n. H_2SO_4 hinzu. Beim Eingießen der Farbstofflag. in 50 ccm ca. 30% H_2SO_4 fällt das Kuppelungsprod. kristallinisch aus; wird zur Reinigung in einem Gemenge von 33 ccm konz. H_2SO_4 und 12 ccm W. gel. u. durch Eintropfen der Lag. in 130 ccm W. wieder ausgefällt. Ausbeute 6,4 g. — Durch diese Resultate wird aufs neue bewiesen, daß die Fähigkeit der Diazork. zwar dem 1,3-, nicht aber dem 3,7-Dimethylxanthin und auch nicht dem 1,3,7-Trimethylxanthin zukommt: es muß das N-Atom 7 des Purindoppelringes sein, an das sich der Diasokörperrest anlagert. — Die *Nucleinsäure* lieferte, entsprechend früheren Angaben, auch bei Vermeidung jedes Alkaliüberschusses, keine Verb. mit der Diasobenzolsulfosäure; das Guanin u. das Adenin stehen demnach wohl durch Vermittlung des N-Atomes 7 mit dem Reste der Nucleinsäure in Verb. Die von STEUDEL vorgebrachten Einwände gegen die diesbezüglichen Befunde des Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 429; O. 1906. II. 1068) sind hinfällig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 425—37. 29/5. [28/3.]) RONA.

Richard Burian, *Pyrimidinderivate aus Purinbasen*. Bei der Verfolgung der Frage, ob die Pyrimidinderivate, die aus den Nucleinsäuren durch meist sehr eingreifende Prozeduren gewonnen werden, nicht vielleicht von der Zers. der Purinbasen herkommen, konnte Vf. zeigen, daß bei mehrstündigem Kochen von Adenin, resp. Guanin-Kohlehydratgemengen mit 30–40%ig. H_2SO_4 unter weitgehender Zers. der angewandten Purinbasen tatsächlich Pyrimidinderivate entstehen, die mit dem Cytosin die allergrößte Ähnlichkeit besitzen, mit ihm aber nicht identisch sind. Vielmehr dürfte, nach der Zus. und dem Verhalten der betreffenden Substanzen zu urteilen (cf. Original), die aus dem Adenin sich bildende Verb. als *6-Aminopyrimidin*

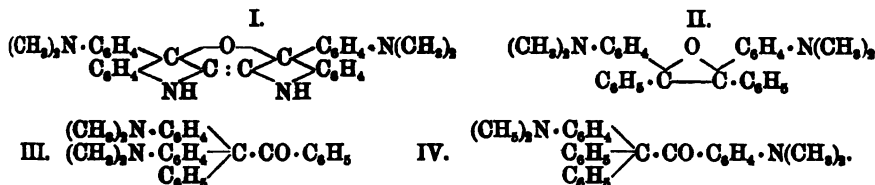
(Isocytosin), das aus dem Guanin sich bildende als *2-Amino-6-oxypyrimidin* anzusprechen sein. Ob man Pentosen, Hexosen, Di- oder Polysaccharide als reduzierenden Zusatz verwendet, ist für das Endergebnis irrelevant. — Neben den cytosinähnlichen Pyrimidinderivaten bilden sich bei dieser Aufspaltung kleine Quantitäten uracilartiger Verbb. Bei der Zers. von Guanidin handelt es sich wohl um *Uracil* selbst, bei der von Adenin vielleicht um das *6-Oxypyrimidin*. — Zur Abscheidung der Pyrimidinderivate aus den Purinbasenersatzungsfl. wurde die tiefdunkel gefärbte Lsg. durch einen großen Überschuß stark ammoniakalischer Silbernitratlsg. von den Resten der Purinbasen befreit, das silberhaltige Filtrat unter Kühlung mit HNO_3 neutralisiert. Im Momente der erreichten Neutralisation bildet sich plötzlich ein neuer Ag-Nd. Dieser wird bei Ggw. von etwas H_2SO_4 mit H_2S zerlegt, das Filtrat mit Phosphorwolframsäure zersetzt. Die hierbei entstehende reichliche Fällung enthält den cytosinähnlichen, das Filtrat den uracilartigen Körper; das erstere wurde mit Baryt zerlegt; zu dem Filtrat hingegen nach Entfernung der Phosphorwolframsäure wieder mit ein wenig NH_3 „neutralisierte“ Ag-Lsg. hinzugefügt und der geringe Nd. mit H_2S zers. — Das aus Adenin (6 g synthetisches Adenin) durch 12-stdg. Kochen mit 6 g Traubenzucker und 300 ccm H_2SO_4 von 40 Gew.-% auf der oben skizzierten Weise gewonnene *Pikrat* (0,7 g) bildet hellgelbe Nadeln. F. (bei mittlerer Geschwindigkeit des Erhitzens) 235–240° unter Zers.; bei 215° beginnendes Erweichen. Zus. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_7$. Es handelt sich wohl um das *Pikrat* des *6-Aminopyrimidins*. — Zus. des *Chlorplatins*: $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. — Aus dem Guanin durch die Einw. des Zuckerschwefelsäuregemisches (z. B. 3 g Guanin, 4,5 g Traubenzucker, 60 ccm W., 30 ccm konz. H_2SO_4) gewonnenes *Pikrat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_7$, bestehend aus hellgelben Nadeln, schmilzt (rasch erhitzt) bei ca. 265° unter Zers. — Die Doppelverb. des *Chlorhydrats* und des *Chlorplatins* hat die Zus. $2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{HCl}) + (\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Die freie Base (wohl *Isocytosin*) krystallisiert in Nadeln und ohne Krystallwasser. Es wurde etwa der 7. Teil des zerstörten Guanins als Isocytosin wiedergefunden. Der N des zerstörten, aber nicht als Isocytosin wiedergefundenen Guanins war in der Zersetzungsfll. vollständig in Form von NH_3 - und Humin-N zugehen. — Die wichtige Frage, ob das bei der Zers. der Nucleinsäuren auftretende Cytosin ein primäres oder ein von den Purinbasen abstammendes sekundäres Spaltungsprod. darstellt, beantwortet Vf. dahin (über nähere Einzelheiten cf. Original), daß diese nach den vorliegenden Befunden zurzeit unentschieden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 438–58. 29/5. [28/3].)

ROMA.

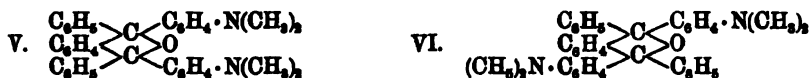
A. Haller u. A. Guyot, Über eine Erweiterung der Friedel-Craftschen Reaktion. Die tertiären aromatischen Amine und selbst einige sekundäre, wie Diphenylamin, sind befähigt, sich im Sinne der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. mit einer großen Anzahl organischer Moleküle in Ggw. von AlCl_3 zu kondensieren. Man löst das fein pulverisierte AlCl_3 in der 3–4-fachen Gewichtsmenge des event. zuvor mit CS_2 , Ä. etc. verd. Amins, trägt die organische Verb., mit der das Amin kondensiert werden soll, ein, beendet die Rk. durch Erhitzen auf dem Wasserbade, zers. das Reaktionsprod. durch Eis, macht die M. stark alkal., hebt das aufschwimmende Öl ab und entfernt den Aminüberschuß durch Wasserdampfdest. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man Prodd. von mehr oder weniger weit vorgeschrittener Kondensation deren Konstitution noch nicht sichergestellt ist. Die Ausbeuten sind im allgemeinen sehr hoch. Über die Kondensation der Oxalester mit den tertiären Aminen siehe folgendes Ref.)

Aus *Indigotin* u. Dimethylanilin erhielten Vf. orangegelbe Blättchen von der Zus. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ON}_4$, F. 272°, denen vermutlich die Konstitution I. zukommt. — *Benzol* u. Dimethylanilin kondensieren sich zu einem Körper, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_4$, blaßgelbe Nadeln,

F. 214°, deren Konstitution, je nachdem ob die Fixierung des Amins in a. oder a. Form erfolgt, durch eine der Formeln II, III. oder IV. ihren Ausdruck findet.



Die Darst. eines Semicarbazons gelang nicht. — Bei der Kondensation von *o*-Dibenzoylbensol mit Dimethylanilin entstanden 2 Körper von der Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, farblose Krystalle, F. 186°, bzw. 226°, in denen die beiden Stereoisomeren V. u. VI.,



möglicherweise aber auch die entsprechenden Anthracenderivate VII. u. VIII. vor-

liegen dürften. — Aus *Phenylglyoxylsäureäthylester* u. Dimethylanilin entstand *Tetra-methyldiaminotriphenylessigester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, = $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose Blättchen, F. 98°, verwandelt sich beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 110° unter Abspaltung von CO in Malachitgrün. — *Benzophenon* reagierte mit Dimethylanilin unter B. von *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol, jedoch ließ sich dasselbe nur in Form einer dunkelbraunen, zähflüssigen, in SS. mit schön roter Farbe l. M., nicht aber, wie v. BAeyer u. VILLIGER angeben, in Nadeln vom F. 92–93° erhalten. — Aus *Isatin* u. Dimethylanilin entstanden farblose Prismen vom F. 234° und der Formel: $\text{NH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \end{array}$. Aus *Anthrachinon*, β -Methyl-anthrachinon, β -Dimethylaminanthrachinon und Dimethyl- oder Diäthylanilin erhielten Vff. eine Reihe von Kondensationsprodd., deren Konstitution noch nicht aufgek. ist.

Alle diese Moleküle enthalten, mit Ausnahme der Oxalsäureester, eine oder mehrere Keton- oder Chinongruppen, auf welche das AlCl_3 ebenso wie das ZnCl_2 in der Weise einzuwirken scheint, daß es die Aminmoleküle an die CO-Gruppe unter B. von tertiären Carbinolen: $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NR}$, anlagert und sodann in gewissen Fällen ein oder mehrere Mol. W. abspaltet. In allen in der vorliegenden Arbeit studierten Molekülen zeigt die CO-Gruppe einen ziemlich ausgeprägt negativen Charakter. Fehlt dieser negative Charakter, wie beim MICHLERSchen Keton, so tritt eine Kondensation unter dem Einfluß von AlCl_3 nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 947–51. [6/5*].) DÜSTERBEHN.

A. Guyot, *Kondensation der Oxalsäureester mit den tertiären aromatischen Aminen*. (Vgl. vorst. Ref.) Läßt man Oxalsäureester bei niedriger Temperatur in Ggw. einer geringen Menge von AlCl_3 auf tertiäre aromatische Amine einwirken, so erhält man *Dialkylaminophenylglyoxylsäureester*:



Bei höherer Temperatur oder in Ggw. einer größeren Menge von AlCl_3 entsteht an Stelle dieses Prod. ein *Tetraalkyldiaminophenylglykolsäureester*:



Bei noch höherer Temperatur, in weniger großer Verdünnung und in Ggw. eines großen Überschusses von AlCl_3 verschwindet auch der Glykolsäureester, und an seiner Stelle bildet sich ein *Hexaalkyltriaminotriphenyllessigsäureester*:

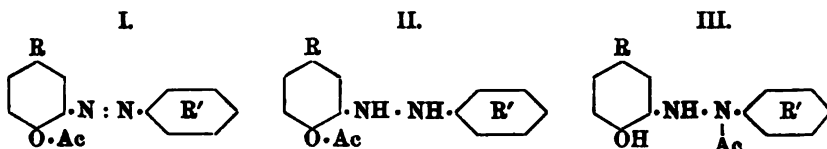


Die Ausbeuten betragen in der Regel 50–75%; sie sind weniger gut, wenn man vom Oxalsäuremethylester ausgeht.

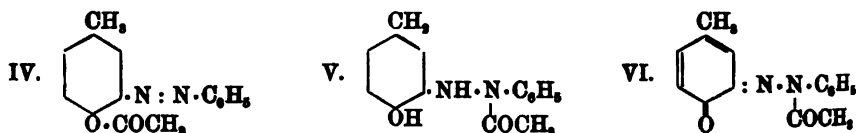
Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 verlieren die 3 Körperklassen zwischen 110 u. 150° CO; hierbei liefern die Glyoxylsäureester quantitativ *Dialkylaminobenzoesäuren*, $R_2\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH}$, die Glykolsäureester *Tetraalkyldiaminobenzophenone*, $R_2\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NR}_2$, die Essigsäureester endlich *Hexaalkyltriaminotriphenylcarbinole*, $(R_2\text{N} \cdot C_6H_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$. Diese Zersetzungsprodd. werden zurzeit durch Kondensation von COCl_2 mit den tertiären aromatischen Aminen dargestellt. — Ein analoger Mechanismus dürfte der B. der Rosolsäuren, des Diphenylaminblaus, der Oxaleine etc., Farbstoffe, die durch Kondensation von Oxalsäure mit Phenolen und Aminen erhalten werden, zugrunde liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1051–53. [13/5.])

DÜSTERBEHN.

K. Auwers, Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyasoverbindungen. (Vorläufige Mitteilung; vgl. auch WILLSTÄTTER u. VERAGUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1432; C. 1907. I. 1498.) In einer mit M. Eckardt durchgeführten Unters. der Acylverb. von o-Oxyazokörpern u. ihrer Reduktionsprodd. konnte mit Sicherheit bewiesen werden, daß entgegen der bis in die jüngste Zeit hinein ausgesprochenen Ansicht mancher Forscher, die Acylverb. der Oxyazokörper — mit Ausnahme der chinoiden Isomeren der p-Reihe von MC PHERSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2414; Amer. Chem. Journ. 22. 364; C. 95. II. 1079; 1900. I. 30) — ebenso wie die Äther O-Derivate, also echte Benzolabkömmlinge, sind, die dann bei der Reduktion je nach der Natur ihrer Substituenten in verschiedenem Sinne verändert werden können. So hängt es bei den Azoderivaten der Form I. sowohl vom Säurerest Ac, wie vom chemischen Charakter von R und R' ab, ob die bei vorsichtiger Reduktion entstehenden Hydrasoverb. dem Typus II. oder III. angehören,



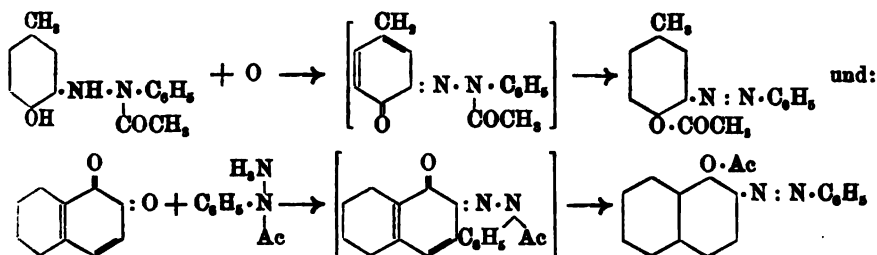
und dementsprechend gestaltet sich auch bei energischerer Reduktion die Spaltung verschieden; z. B. wird das Verhältnis von *Benzolaso-p-kresolacetat* (F. 87°) zum zugehörigen *Hydrasokörper* (F. 119°) durch IV. u. V. ausgedrückt. Bei vorsichtiger Oxydation der Hydrasoverb. entstand aber nicht das chinoiden N-Acetat VI., sondern



als Hauptprod. der gewöhnliche gelbe O-Ester IV., daneben in kleiner Menge ein komplizierteres Prod. von höherem Molekulargewicht. Im Einklang damit waren die Erfahrungen bei Derivaten des β -Benzolaso- α -naphthols. Die Arbeiten bestätigten

die Vermutung von GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1095; C. 1905. I. 1235), die von MC PHERSON aus β -Naphthochinon u. *asymm.* Benzoylphenylhydrazin dargestellte Substanz sei trotz dieser Bildungsweise kein N-Benzoylphenylhydrazin, sondern der isomere O-Ester des β -Benzolaso- α -naphthols (entsteht auch aus β -Benzolaso- α -naphthol durch Benzoylierung in k. Pyridin; dünne, gelblichbräunliche Blättchen oder dunkelrubinrote Prismen vom F. 189–191°, der durch die Reduzierbarkeit zur entsprechenden Hydrazoverb. und durch sein Verhalten bei der reduktiven Spaltung als O-Ester charakterisiert werden konnte. — Bei der Acetylierung des β -Benzolaso- α -naphthols entsteht immer das Acetat vom F. 121°; andererseits entsteht dieses glatt auch aus *asymm.* Acetylphenylhydrazin und β -Naphthochinon. Auch diese Verb. erwies sich als O-Ester.

Man hat also die beiden charakteristischen Rkk.:



Die primären, chinoiden (eingeklammerten) Reaktionsprodd. werden, falls sie überhaupt existenzfähig sind, sehr labile Körper darstellen, die sich vermutlich freiwillig in die isomeren Benzolderivate umlagern werden; vielleicht machen die analogen Verb. der p-Reihe von WILLSTÄTTER und VERAGUTH dieselbe Umwandlung durch. — Der Vf. diskutiert die Ursache dieser Umlagerung acylierter o- und p-Chinonphenylhydrazone u. kommt zum Schluß: wenn System VII. sofort in VIII.



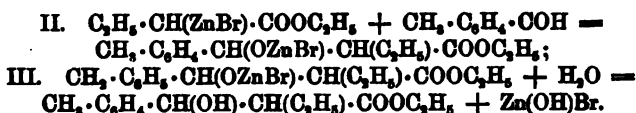
übergeht, so würde es allen Erfahrungen auf dem Gebiet der Tautomerie u. Desmotropie widersprechen, annehmen zu wollen, daß die Stammsubstanzen, die H-Verbb., in der chinoiden Form beständig seien, und Vf. ist auch zur Überzeugung gekommen, daß alle Oxyazokörper der drei Reihen samt ihren Äthern und Estern echte Benzol- u. Azoderivate sind. — Auf Grund dieser Darlegungen hält Vf. die Formel des Triphenylmethyls von JACOBSON (IX.) für wenig wahrscheinlich, da sich ein Dihydro-



benzol mit einem derartig gebundenen H-Atom (IX.) sofort in das stabile System X. umlagern sollte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2154–59. 11/5. [16/4.] Greifswald. Chem. Inst.) BLOCH.

I. Masurewitsch, Über die Einwirkung eines Gemisches von α -Brombuttersäureester und p-Toluyaldehyd auf Zink. Die Arbeit ist ein weiteres Glied der nach REFORMATSKIS Methode (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 44) unternommenen Synthesen. Die Rk. verläuft nach folgenden Gleichungen:





Die Rk. verläuft energischer, wenn das Zn durch S. gereinigt und der Aldehyd nicht frisch destilliert ist. Sorgfältiges Kühlen während der Rk. erhöht die Ausbeute auf 92–93%. Die durch Verseifung aus dem Ester darstellbare α -Äthyl- β -tolyläthylennmilchsäure ist der α -Dimethyl- β -tolyläthylennmilchsäure isomer, welche vor kurzem von REFORMATSKI und ZELTNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 103; C. 1906. II 316) erhalten worden ist. Eine Vergleichung beider SS. schien dem Vf. von Interesse. Der α -Äthyl- β -tolyläthylennmilchsäureester, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$, hat den Kp_{760} 190,5–191°; D_4^{20} vac. 1,04243; $n_D^{20} = 1,50159$; farblose, dickflüssige Substanz. — Durch 10-stdg. Kochen mit 7%ig. wss. KOH kann der Ester zum größten Teil verseifbar werden. Die α -Äthyl- β -tolyläthylennmilchsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, krystallisiert in Nadelchen oder Prismen vom F. 134–135°; sie ist in h. W. u. A. ll., l. in Lg. $\text{KC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; in A. ll. Nadelchen; zers. sich bei 150°. — $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus der S. und BaCO_3 darstellbar; in h. W. l. Tafelchen. — $\text{AgC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4$, aus der S. und Ag_2CO_3 darzustellen, Nadelchen.

Schon beim Erhitzen mit W. zerfällt die S., noch leichter und schneller beim Destillieren mit 10%ig. Schwefelsäure oder bei der trockenen Dest. Man erhält der Hauptmenge nach Äthyltolyläthylenn, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$, vom Kp_{760} 218–218,5°, D_4^{20} 0,88926, nach der Gleichung:



Der KW-stoff ist eine leichtbewegliche FL, welche in der Kältemischung etwas dickflüssiger wird; er addiert leicht Brom unter B. des Dibromids, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2$. — Außer der Hauptrk. bei der Zers. der S. findet noch eine Nebenrk. nach der Gleichung statt:



Die nach diesem Schema sich umsetzenden MM. sind sehr gering. Der Aldehyd geht leicht in die *p*-Toluyldure über, welche leicht unter den Reaktionsprodd. konstatiert werden kann. Die Buttersäure macht sich durch ihren charakteristischen Geruch bemerkbar. (Journ. Russ.-Chem. Ges. 39. 183–95. 2/6. 1907. [17/11. 1906.] Kiew. Univ.-Lab.)

LUTZ.

E. Kremers, *Phytochemische Mitteilungen*. 65. Eine Beobachtung an amerikanischem Wurmseedöl. Bei der Unters. verschiedener Muster amerikan. Wurmseedöls stellte sich heraus, daß dieses Öl eine niedrige VZ. (3,6–14,5) besitzt; wurden die Muster acetyliert, so zeigten sie eine ziemlich hohe Acetylsahl (246–259), doch scheinen sich, obwohl die Acetylsahl ziemlich konstant war und daher wohl zu quantitativen Bestat. herangezogen werden kann, bei der Acetylierung doch andere Vorgänge als bloße Veresterung abzuspielen. Bemerkenswert ist, daß, als sowohl unverseiftes als auch verseiftes, sowie über wasserfreiem CuSO_4 getrocknetes Öl der Fraktionierung unterworfen wurde, jedesmal bei Erreichung der Siedetemperatur heftige Zers. eintrat; das Öl scheint also nach dem Ergebnis der Acetylierung beträchtliche Mengen eines sehr unbeständigen Alkohols oder anderer O-haltiger Verb. zu enthalten, die leicht W. abspalten.

Wurmseedöl nimmt in essigsaurer Lsg. in der Kälte Brom auf; gibt man Äthylinitrit zu einer Eisessiglsg. des Öles, so tritt Grünfärbung auf, die auf Zusatz eines Tropfens HCl in blau übergeht. (Pharmaceut. Review 25. 155–57. Mai Lab. von EDW. KREMERS.)

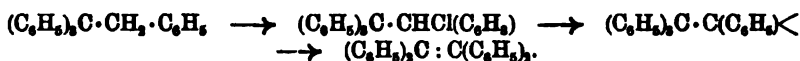
HELLE.

A. Tschirsch und H. Schulz, *Über den zur Herstellung des Resinatocins benutzten Harzbalsam von Pinus halepensis*. Das zur vorliegenden Unters. benutzte Harz besaß die Konsistenz eines dicken Honigs, enthielt hellgelbe Klumpen von mikrokristallinischer Struktur und war l. in A., Ä., Aceton, Holzgeist, Bzl., Chlf., Toluol, CS₂, Eg., CCl₄, Pyridin, zu 90% l. in PAe.; SZ. direkt 125,9, indirekt 131,75, VZ. k. 145,31, h. 154,14. Der äth. Lag. des Harzes wurde durch 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. amorphe *Halepopininsäure*, C₁₇H₂₂O₃, weißes, unter dem Einfluß von Luft und Licht gelb und klebrig werdendes Pulver, F. 72°, in einer Menge von ca. 5% entzogen. Die S. ist einbasisch und bildet ein in A. l. Bleisalz; SZ. direkt 171,25, indirekt 178,91, VZ. k. 203,00, h. 216,72. Die durch Ammoniumcarbonat erschöpfte äth. Harzlag. gab an 1%ig. Sodalslg. ein Gemisch von Halepopinol- und Halepopinetolsäure in einer Menge von 59% ab, welches durch alkoh. Bleiacetatlsg. getrennt werden konnte. *Halepopinolsäure*, C₁₇H₂₂O₃, unter dem Einfluß von Licht und Luft verschmierende M., daher schwer in Form von weißen Blättchen kristallisierend, F. 148–149°, einbasisch, bildet ein in A. unl. Bleisalz; SZ. direkt 187,32, indirekt 193,11, VZ. k. 232–246, h. 246. Eine kristallisierende Halepopinolsäure vom F. 151–152° und der Zus. C₁₇H₂₂O₃ wurde auch durch Digerieren des Rohharzes mit 70- u. 80%ig. A. und durch Dest. des in PAe. unl. u. l. Anteils des Harzes im Vakuum nach THOMAS-HILL-EASTERFIELD erhalten. *Halepopinitolsäure*, C₁₈H₂₄O₃, amorphes Pulver, F. 78–80°, einbasisch, bildet ein in A. l. Bleisalz; SZ. direkt 188,06, indirekt 188,16–207,48, VZ. k. 207,48–221,39, h. 246,64. — Außer den 3 Harzsäuren enthielt das Harz 21% eines an der Luft verharzenden äth. Öles, Kp. 150–152°, D. 0,8971, etwa 0,6% eines in A., Holzgeist, Ä., Essigester, Chlf., PAe. und Aceton l. *Resens* und eine geringe Menge eines amorphen *Bitterstoffs*. (Arch. der Pharm. 245. 156–63. 30/3. u. 7/5. Bern. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Tschitschibabin, *Pentaphenyläthan und Hexaphenyläthan*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 160–63. — C. 1907. I. 724.) LUTZ.

L. H. Cone u. C. S. Robinson, *Über Chlorierungen mit Hilfe von Phosphor-pentachlorid*. Nachdem festgestellt worden war, daß beim Erhitzen von p-Brombenzophenon mit PCl₅ auf 150° das Br teilweise durch Cl ersetzt wird (CONE, LONG, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 518; C. 1906. I. 1827), haben Vff. ein ähnliches Verhalten bei p,p'-Dibrombenzophenon u. p-Brombenzoesäure ermittelt. Dagegen liefert Di-p-bromphenylmethan die Verb. C₆H₄Br·CHCl·C₆H₄Br. — In gleicher Weise wirkt PCl₅ direkt chlorierend auf Diphenylmethan, Triphenylmethan und andere phenylierte KW-stoffe. — p,p'-Dibrombenzophenon, C₁₃H₉OBr₂, mit 2 Mol. PCl₅ 5 Stunden auf 150° erhitzt, liefert ein Gemisch von Br- u. Cl-Keton. — Weit weniger Br wurde in der p-Brombenzoesäure gegen Cl ausgetauscht. — Wenn man die Rk. bei tieferer Temperatur in Bzl. vor sich gehen ließ, lieferte Benzophenon in 3 Stunden *Benzophenondichlorid* mit hoher Ausbeute, während unter diesen Bedingungen in p-Brombenzophenon kaum Cl eintrat. Unter Benützung der bereits vorliegenden Erfahrung, daß man durch PCl₅ in der Seitenkette chlorieren u. andererseits durch Erhitzen der Phenoläther mit PCl₅, besw. PBr₅, auch in den Benzolring Halogene einführen kann, haben Vff. vielmehr auch die direkte Chlorierbarkeit höher phenylierter KW-stoffe durch PCl₅ nachgewiesen. — *Diphenylmethylechlorid*, (C₆H₅)₂CH·Cl, entsteht neben PCl₅, HCl u. etwas *Benzophenondichlorid* aus Diphenylmethan beim 5-stünd. Erhitzen mit PCl₅ auf 170°. Das Diphenylmethylechlorid wurde mittels K-Acetat in *Diphenylmethyleacetat* und dieses mit alkoh. KOH in *Benzhydrol* übergeführt, und zwar mit sehr guter Ausbeute. Ferner lieferte das Diphenylmethylechlorid mit Na in Bzl. *Tetraphenyläthan*. — Beim Erwärmen von

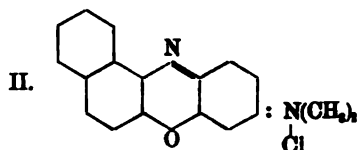
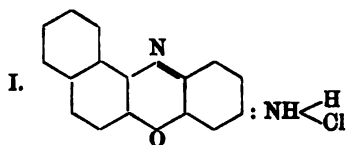
Diphenylmethan mit PCl_5 in Bzl. wird die anfangs äußerst lebhaft Rk. schnell sehr träge u. läßt sich nicht zu Ende führen. — *p,p'*-Dibromdiphenylmethylichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{CH}\cdot\text{Cl}$, entstand durch 3-stünd. Erhitzen von *p,p'*-Dibromdiphenylmethan mit PCl_5 auf 150° . Krystalle aus PAe.; F. 92° . — Triphenylmethylichlorid bildet sich durch 2-stünd. Erhitzen von Triphenylmethan und PCl_5 auf 160° oder durch 5-stünd. Erwärmen in einer Lösung von PCl_5 . — Monochlor-1,1,1-triphenyläthan, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Durch 2-stünd. Erhitzen von 1,1,1-Triphenyläthan und PCl_5 auf 190 bis 200° erhalten; Krystalle vom F. 118° . — Monochlor-1,1,1-triphenylpropan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$. Durch kurzes Erhitzen von 1,1,1-Triphenylpropan mit PCl_5 auf 190 bis 200° dargestellt. Öl; Kp_{760} 240° . — *asymm.* Tetraphenyläthan u. PCl_5 reagieren erst bei 170 – 180° , und zwar unter B. von Tetraphenyläthyliden, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$. Krystalle; F. 221° . Diese hohe Rk.-Temperatur deutet auf eine erhebliche Stabilität der *asymm.* Gruppierung der Phenylgruppen hin. Noch beständiger ist das *symm.* Tetraphenyläthan: selbst bei 3-stünd. Erhitzen mit PCl_5 auf 190° blieb es größtenteils unverändert. — Aus diesem Verhalten ziehen Vff. den Schluß, daß sich bei der B. von Tetraphenyläthyliden aus *asymm.* Tetraphenyläthan zunächst ein Chlorderivat bildet, das dann unter HCl -Abspaltung Tetraphenyläthyliden liefert; letzteres lagert sich jedoch alsbald zu *symm.* Tetraphenyläthyliden um:



Triphenylmethylichlorid entstand durch 2-stünd. Erhitzen von Pentaphenyläthan u. PCl_5 auf 170° oder durch 2-stünd. Erwärmen in Bzl. — Diese auch sonst schon beobachtete leicht Zersetzbarkeit des Pentaphenyläthans deutet darauf hin, daß sich das Hexaphenyläthan als ein instabiler KW-stoff erweisen dürfte, was für die Frage, ob (festes) Triphenylmethyl die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hat oder nicht (vgl. hierzu GOMBERG, S. 57) von Wichtigkeit wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2160–66. 11/5. [15/4.] An Arbor. Mich. U. S. A.)

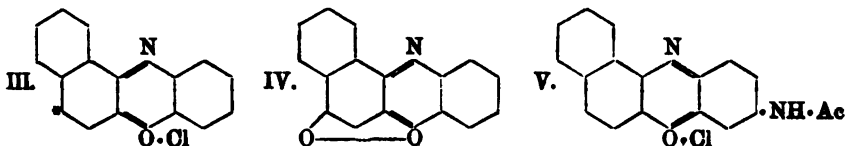
STELZNER.

F. Kehrman, Über Asoxoniumverbindungen. V. Mitteilung: Über die Asoxoniumverbindungen, welche sich von β -Naphthochinon ableiten (gemeinsam mit H. de Gottrau u. G. Leemann). Zur Gruppe dieser Asoxoniumverbh. gehören u. a. die nach MELDOLA benannten blauen basischen Farbstoffe, die in der Industrie als „Echtblau für Baumwolle“, „Baumwollblau“ etc. bekannt sind. — Einfachstes Glied dieser Klasse ist ein aus Chinondichlorimid und β -Naphthol gewonnener roter Farbstoff (NIETZKI, OTTO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1744; C. 88. 971), dem sein Entdecker die parachinoide Formel I. (Meldolablauf wäre dann das entsprechende Dimethylderivat II.) gegeben hat. Vff. glauben jedoch, daß der Farbstoff I. eine

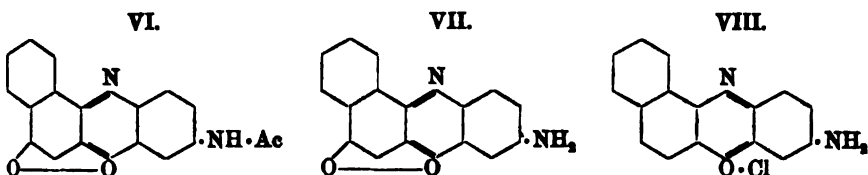


Aminogruppe enthält, weil er sich entasotieren läßt und dabei Salse des Naphthophenasoniums (III.) liefert, die jedoch sehr leicht bei * im Naphthalinkern oxydiert werden und sich daher kaum isolieren lassen. Das Oxydationsprod. ist das Phenonaphthasoxon (IV.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 354; C. 95. I. 784). — Ebenso verhalten sich die fuchsinroten Salse des Acetylderivats von I., die durch Reduktion, Acetylierung und Oxydation des Leukoacetylderivats (V.) darstellbar sind. Diese sehr unbeständigen Salse werden durch den O der Luft oder durch FeCl_3 leicht

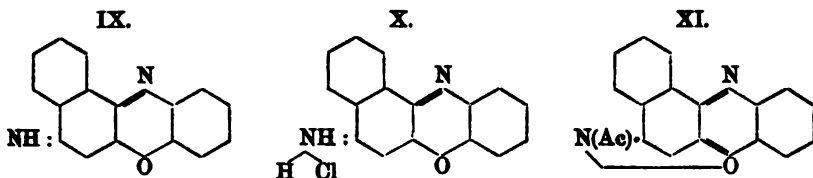
weiter oxydiert unter B. von *Acetaminophenonaphthasoxon* (VI.). Durch Abspaltung des Acetyls entsteht hieraus das bekannte *Aminophenonaphthasoxon* (VII.), welches



auch direkt aus I. sich bildet durch Kochen der verd., mit HCl angesäuerten Lag. in W. unter Luftzutritt. Wegen dieses Verhaltens dürfte dem Farbstoff I. die orthoquinoid Formel VIII. zukommen. — Ein durch *Kondensation von 4-Amino-*



β-naphthochinon mit *o*-Aminophenolchlorhydrat gewonnenes Isomeres von I., eine citronengelbe, ausgesprochene Base, die in W. ll., orangefarbene Salze bildet, läßt sich auf keine Weise diasotieren. Ferner ist auffallend, daß das Acetylderivat orangegelb, nicht hellgelb, gefärbt ist und fuchsinrote Salze bildet, so daß, gegen die Regel, die *Acetylierung* eine Vertiefung der Farbe bewirken müßte. Vf. ist deshalb der Ansicht, daß Stammkörper und Acetylderivat verschiedene Konstitution haben: die hellgelbe Base und ihre Salze sind Parachinonimidderivate (IX. und X.), während in dem freien Acetylderivat das innere Anhydrid der Oxoniumform (XI.) und in seinen Salzen Asoxoniumsalze (XII.) vorliegen. —



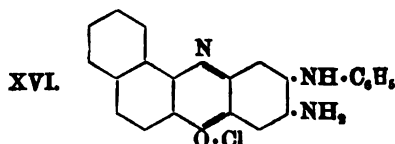
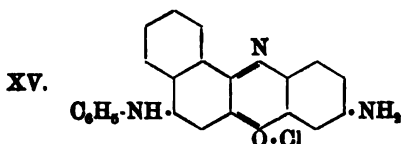
Für die Frage, ob wirkliche Asoxoniumkörper von kaliähnlichem, stark basischem Charakter existieren, ist es wichtig, daß dem Vf. die *Darst. amidierter Asoxonium-salze* gelungen ist, welche die Aminogruppen in p-Stellung zum O, nicht zum Ring-N enthalten. In diesen Körpern (XIII. und XIV.) erscheint stets, ob parachinoid



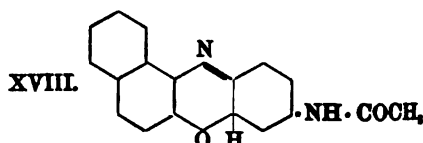
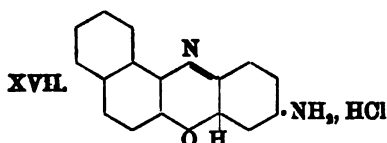
oder orthoquinoid geschrieben, der vierwertige basische Oxoniumsauerstoff. Diese Chloride werden durch W. garnicht, die Acetate nur wenig hydrolysiert.

Experimenteller Teil. A. Das *Chlorid des Nietzki-Ottoschen Farbstoffs* (I.) wurde aus *β*-Naphthol und Chinondichlorimid in A. als hellschokoladenfarbenes,

krystallinisches Pulver im reinen Zustande erhalten, das sich in W. vollkommen klar löst (0,1 g in ca. 50 ccm k. W.). Ä., mit dieser fuchsinroten Lag. geschüttelt, bleibt farblos, wird jedoch goldgelb bei Ggw. von Na-Acetat, ohne daß die wss. Lag. entfärbt wird. Schüttelt man diese goldgelbe Lag. der Base in Ä. mit W., das eine Spur Essigsäure enthält, so entfärbt sich der Ä. unter B. des in W. mit roter Farbe l. Acetats. Ammoniumcarbonat bewirkt vollständige Zers. Die schwach HCl-haltige, fuchsinrote Lag. des Chlorids in A. wird beim Erhitzen violett und siegelrot fluorescierend. Zusatz von NH_3 bewirkt alsdann eosinrote Farbe und gelbrote Fluorescenz. Auf Zusatz von W. fällt das bereits synthetisch erhaltene *3-Aminophenonaphthasoxon* (VII.) aus. — *3-Amino-6-anilinonaphthophenazoxoniumchlorid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}_3\text{Cl}$. Aus dem Chlorid von I. und Anilin bei 24-stündigem Luftzutritt. Metallgrüne Blättchen aus A. + Methylalkohol; l. in sd. W. mit grünblauer Farbe. Tannierte Baumwolle wird ähnlich wie mit Capriblau angefärbt. H_2SO_4 löst mit braunroter Farbe, die bei Wasserszusatz über Orangerot nach Blau übergeht. — Der Farbstoff ist ein Analogon des *Neumethylenblaus GG* (Formel XV.), d. h. in der Naphthalinseite substituiert, während bei einem in der Mutterlauge vorhandenen, in krystallisierter Form gewonnenen, *violetten Farbstoff* die Substitution wahrscheinlich in der Benzolseite stattgefunden hat (XVI.). — Das früher aus



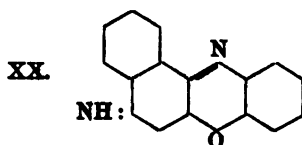
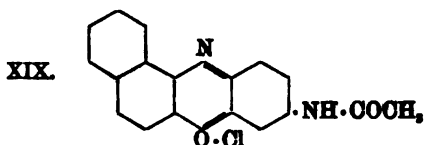
Oxynaphthochinon und o-Aminophenol dargestellte *Phenonaphthasoxon* erhält man auch über die schnell sich verändernde Oxoniumverb. durch Diazotieren des NIETZKI-OTROSCHEN Farbstoffs I. F. 190—191°. — *Chlorhydrat der Leukoverb.* (XVII.). Aus I. durch Behandeln mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$. Hellgelbe Krystalle. — Aus diesem erhält man durch 24-stündige Einw. von Na-Acetat und Acetanhydrid: das *Acetylderivat der Leukoverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (XVIII.). Bräunlichgelbe Krystalle aus A. + Bal.;



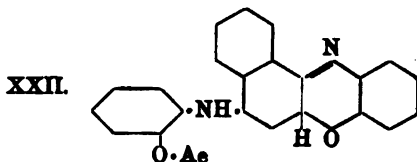
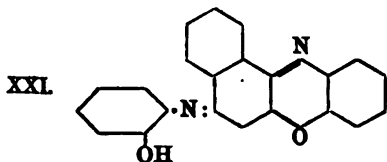
F. ca. 210° unter Zers. Die gelbe Lag. fluoresciert stark grünlich. — Durch Oxydation mit FeCl_3 in A. gelangt man von dieser acetylierten Leukoverb. über ein violettes *Chinhydronsalz* zu dem unbeständigen *Salz des 3-Acetaminophenazoxoniums* (XIX.). Dunkelroter, krystallinischer Nd. durch NaCl; die wss., fuchsinrote Lag. entfärbt sich schnell, etwas beständiger ist sie bei Ggw. von wenig Säure. Durch weitere Oxydation entsteht das *Asoxon* $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (VI). Schokoladenbraune, schwach metallisch glänzende Blättchen aus sd. Nitrobenzol; swl. in A. und W. Geht durch Behandeln mit H_2SO_4 in das *Sulfat der 3-Aminophenonaphthasoxons* über; grünmetallglänzender, krystallinischer Nd. Durch Erwärmen mit Na-Acetat in W. erhält man hieraus das früher synthetisch gewonnene *3-Aminophenonaphthasoxon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$; mkr., braune Blättchen, die beim Reiben grünen Metallglanz annehmen.

Die Kondensation von 4-Amino-1,2-naphthochinon mit o-Aminophenol in 80%ig. Essigsäure ist schon früher studiert worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 355; C. 95. I. 784) Dem in dunkelbraunen Blättchen krystallisierenden Prod. gab man die

Konstitutionsformel XX. Da jedoch Vf. aus 4-Amino-1,2-naphthochinon und dem Chlorhydrat des o-Aminophenols einen Körper erhielt, dem Formel XX zukommt, das aber ganz andere Eigenschaften besitzt, so wurde der s. Z. erhaltene Körper von neuem untersucht und festgestellt, daß er ein o-Oxyphenylderivat von XX ist, dem die Formel XXI zukommt. Der Körper liefert nach 2-stünd. Kochen mit 80%ig. Essigsäure mit W. einen Nd. vom Phenonaphthasoxon, während der was. Auszug des mit HCl eingedampften Filtrats mit Na-Acetat: o-Aminophenol abscheidet. — *Reduktionsprod. von XXI* durch Behandeln mit SnCl₂ in HCl; gelbe Krystalle. — *Acetylderivat* C₂₄H₁₈O₂N₂ (XXII). Durch Behandeln von XXI mit Na-Acetat und Acetanhydrid; citronengelbe Krystallkrusten aus sd. Bzl.; unl. in W., wl. in Bzl. und A.; die Lag. ist goldgelb und fluoresciert grün. — *Base* C₁₈H₁₂ON₂ (XX.) aus dem Chlorhydrat; strohgelbe Nadelchen aus sd. Bzl.; F. 215°,

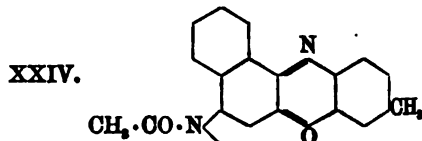
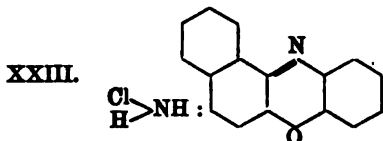


bei 210° tritt Dunkelfärbung ein; die Lag. in Bzl. ist goldgelb mit grüner Fluorescenz. — Chlorhydrat aus 4-Amino-1,2-naphthochinon u. o-Aminophenolchlorhydrat in A. Braunrotes Krystallpulver; l. in W. ohne Hydrolyse. Die was. Lag. gibt an A. nichts ab; erst auf Zusatz von Na-Acetat löst sich ein Teil der entstandenen Base im Ä. mit gelber Farbe. — Nitrat, C₁₈H₁₁O₂N₂, gesackte, dunkelbraune, metallgrün glänzende Nadeln; wl. in W. — Chloroplatinat, (C₁₈H₁₁ON₂)₂PtCl₆, braunrotes Krystallpulver; unl. in W. — Bichromat, (C₁₈H₁₁ON₂)₂Cr₂O₇, hellrotes, krystallinisches Pulver; unl. in W. — Es gelingt nicht, die Base in schwachsaurer Lag. zu diazotieren. Die dunkelrote Lag. in H₂SO₄ wird durch Zusatz von Wasser orangegelb. Tannierte Baumwolle wird rostbraun angefärbt. — *Chlorhydrat*, C₁₇H₁₂ON₂Cl · H₂O (XXIII), aus 4-Amino-1,2-naphthochinon u. dem Chlorhydrat des o-Amino-m-kresols in A. Rote Krystalle; l. in W. ohne Hydrolyse mit orangeroter Farbe; die blaurote Lag. in H₂SO₄ wird durch W. orangerot; tannierte Baumwolle wird siegelrot angefärbt. — Chloroplatinat, (C₁₇H₁₂ON₂)₂PtCl₆, siegelrotes Pulver; unl. in W. — *Acetylderivat* von Base XX, C₁₈H₁₄O₂N₂ (XI), aus dem Chlorid mit Na-Acetat und Acetanhydrid. Orangegelbe Nadelchen aus A.; F. 193—194° nach vorheriger Dunkelfärbung; unl. in W.; l. in A. Die violette Lag. in H₂SO₄ wird durch Eissatz ponceaurot. — Nitrat, C₁₈H₁₂O₂N₂, braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz. —

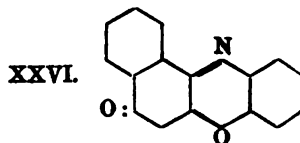
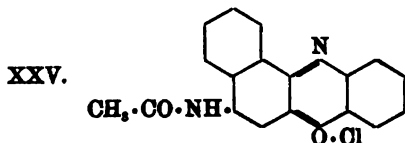


Das *Acetylderivat*, C₁₉H₁₄O₂N₂ (XXIV.) wird in gleicher Weise aus dem Chlorhydrat dargestellt; orangegelbe Nadelchen aus A.; zers. sich zwischen 170 u. 180°; unl. in W.; l. in A.; die grünblaue Lag. in H₂SO₄ wird durch Eissatz fuchsinrot. — Nitrat, C₁₉H₁₄O₂N₂ · H₂O, braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz. — Den Salzen kommt Formel XXV. zu. — *Phenonaphthasoxon* (XXVI). Durch 2-stünd. Erhitzen auf 165° des Chlorhydrats vom Phenonaphthasoxim XX mit Eg. und rauchender HCl im Rohr. Goldgelbe Nadeln aus Bzl. + Methylalkohol; F. 191°. Der Körper ist identisch mit dem früher aus o-Aminophenol u. 4-Oxy-1,2-naphthochinon dargestellten.

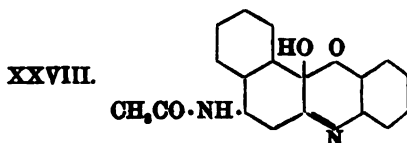
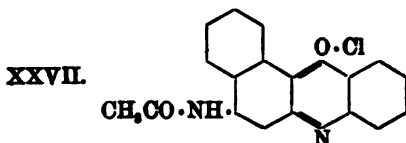
Während durch Kondensation von 4-Amino-1,2-naphthochinon mit o-Aminophenolchlorhydrat der Körper X. entsteht, verläuft die *Kondensation des Acetyl-derivats des 4-Amino- β -naphthochinons mit o-Aminophenolchlorhydrat* unter B. eines neuen Azoxoniumsalses XXVII., bzw., bei Abwesenheit von S., der zugehörigen Pseudobase XXVIII. Durch Abspaltung der Acetylgruppen erhält man ein neues Isomeres, Formel XIII., das vierte bekannte des NIETZKI-OTTOschen Farbstoffs. —



Ein gleicher Rk.-Verlauf wurde früher bei der B. des Rosindulins, bzw. Isorosindulins festgestellt. — Wie o-Aminophenol verhalten sich o-Amino-m-kresol und das *Monoacetyldiaminophenol*, $(\text{NH}_2\text{:NH}\cdot\text{COCH}_3\text{:OH} = 1:3:6)$. — *Pseudobase*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, aus 4-Acetamino- β -naphthochinon und o-Aminophenol in Methylalkohol. Grünlichgelbe Krystalle; sers. sich bei 160–170°; ll. in Methylalkohol, A.; l. in Ä., Bzl.; unl. in W.; die violette Farbe der Leg. in H_2SO_4 geht durch Eissusatz über Braun in Grünlichgelb über. Verd. Mineralsäuren führen in ziegelrote Oxoniumsalse über, die durch W. zum Teil hydrolysiert werden. — $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aus der Pseudobase und HCl oder aus 4-Acetamino- β -naphthochinon und o-Aminophenolchlorhydrat in

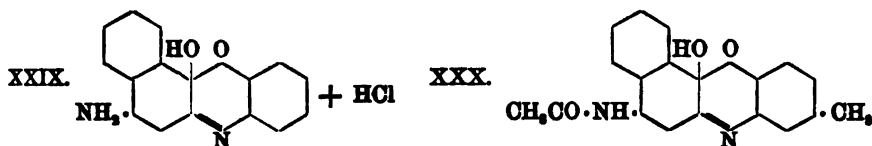


Methylalkohol. Ziegelrote Kryställchen; l. in W. orangegelb, etwas grünstichig; beim Sieden der Leg. scheidet sich die Pseudobase ab. — Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren tritt Spaltung ein in Acetaminochinon und o-Aminophenol. Die Verseifung muß deshalb über die Leukoverb. vorgenommen werden. — *Methylat der Pseudobase XIII.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Durch Behandeln der Pseudobase, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ u. nachherige Oxydation durch den O der Luft. Schwefelgelbe Nadelchen aus sd. Methylalkohol; F. 170° unter Zers.; das Methylat, sowie die nicht aus Methylalkohol umkrystallisierte Base l. sich in H_2SO_4 mit trübfuchsinroter Farbe, die bei Eissusatz durch Blutrot in Orangegelb übergeht. — Chlorid;



schwarzviolette Kryställchen; l. in w. W. ohne merkliche Hydrolyse. Die Leg. ist in der Wärme blutrot, kalt braungelb; Ammoniumcarbonat bewirkt völlige Ausscheidung der Base, während Ä. aus der mit Na-Acetat versetzten Leg. nur wenig mit gelber Furbe aufnimmt. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{PtCl}_6$, violette, konzentrisch gruppierte Nadelbüschel. — Aus der blutroten Leg. des Chlorids in w. W. erhält man beim Verdunsten neben violetten auch gelbe Krystalle. Letztere hält Vf., unter Vorbehalt weiterer Vers., für das Chlorhydrat der Pseudobase von der Formel XXIX., während die violetten Krystalle der Oxoniumform entsprechen. — *Pseudobase*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (Formel wahrscheinlich XXX.), aus 4-Acetamino- β -naphtho-

chinon und o-Amino-m-kresol in Methylalkohol; kanariengelbe Nadelchen; zersetzt sich, ohne zu schm., zwischen 170—180°. Die blauviolette Lsg. in H_2SO_4 geht auf Eisensatz durch Rot in Gelb über. Ll. in verd. Mineralsäuren mit orangeroter Farbe unter B. der Oxoniumsalze, die beim Behandeln mit reinem Wasser partiell



hydrolysiert werden. — *Pseudobase des 2-Methyl-9-aminoisomorphinan-10-ols*, $C_{17}H_{24}O_2N_2$. B. wie bei den niederen Homologen über die Leukoverb.; krystallinischer, seisiggrüner Nd.; schm. nicht, zers. sich bei ca. 100°; wl. in Methylalkohol; die violettrote Lsg. in H_2SO_4 geht durch Eisensatz in Rotbraun, dann in Grünlichgelb über. — Chlorid, ll. in W.; die Lsg. ist in der Kälte grünlichgelb, in der Wärme blutrot. Aus dieser Lsg. wird die Pseudobase durch Ammoniumcarbonat gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2071—89. 11/5. [15/4.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Henri Leroux, *Über das α -Dekahydronaphthylketon und das α -Dekahydronaphthylamin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 46; C. 1905. II. 486.) α -Dekahydronaphthylketon, $C_{16}H_{16}O$, durch Oxydation des α -Dekahydronaphthols mittels CrO_3 und Reinigung des Rohprod. über die Disulfidverb. oder das Oxim, farblose, prismatische Tafeln aus PAc., F. 32°, wl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, Geruch stark ausgeprägt mentholartig. Die Disulfidverb. ist nur in Ggw. von überschüssiger, konz. Natriumdisulfidlg. beständig. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{16}ON_2$, weiße Nadeln, F. gegen 230°, swl. in Ä., Bzl. u. Chlf. *Phenylhydrason*, $C_{16}H_{17}N_2$, wegen seiner Unbeständigkeit nicht in krystallinischer Form zu erhalten. *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$, Krystalle aus A., F. 165°, sublimiert von 100° ab in langen, farblosen Nadeln, ll. in Ä. u. Bal., weniger in A., spaltet beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 augenblicklich reines Keton ab.

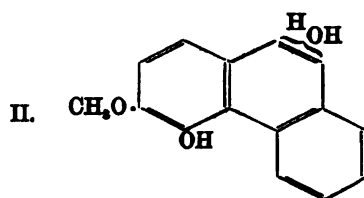
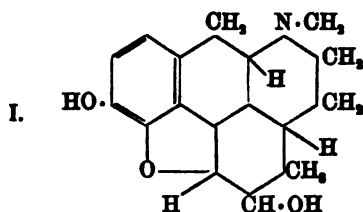
α -Dekahydronaphthylamin, $C_{16}H_{17}NH_2$, durch Reduktion des Oxims mittels Na und A., farblose, unangenehm riechende Fl., Kp_{14} . 96—97°, zieht begierig OO , an. $C_{16}H_{17}N \cdot HCl$, weiße Nadeln aus Aceton, verwandeln sich mit der Zeit in prismatische Krystalle, F. gegen 190° unter Zers., ll. in W., wl. in A., fast unl. in Ä. Pt-Salz, Nadeln aus sd. A. Pikrat, $C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_2O_7N_3$, prismatische Krystalle aus A., zers. sich gegen 210°, ll. in A. *Acetylderivat*, $C_{16}H_{17}NH \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 182°, sublimiert von 125° ab, ll. in A., Aceton u. Chlf., wl. in Ä. *Benzoylderivat*, $C_{16}H_{17}NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 195°, sublimiert gegen 150°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 981—83. [8/5.].)

DÜSTERBEHN.

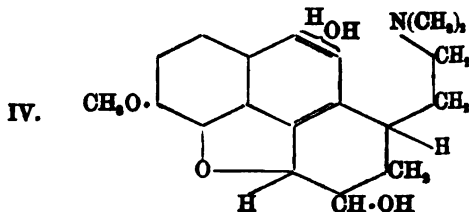
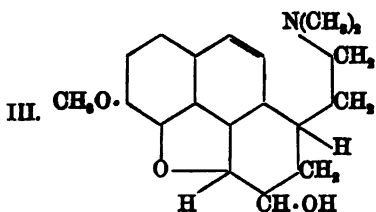
L. Marchlewski u. St. Mostowski, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs*. 7. Vorläufige Mitteilung. Ist Hämopyrrol ein Gemisch (vergl. KÜSTER, LIEBIG'S Ann. 348. 9; C. 1906. I. 1830), das auf Grund der leichteren Löslichkeit des einen Bestandteils in Säuren getrennt werden kann, so müßte derjenige Anteil, der mit Benzoldiazoniumchlorid das bei 233° schmelzende Chlorhydrat liefert, jedenfalls in einer der Fraktionen in unveränderter Menge vorhanden und durch die Diazork. nachzuweisen sein. Die Vers. zeigten nun, daß die Menge des entstehenden Farbstoffes eine Funktion der Säurewkg. ist: die Menge des Körpers, der das genannte Chlorhydrat liefert, ist umso geringer, je energischer die Behandlung des Rohdestillats mit Säuren war. Bei entsprechender durchgehender Wrkg. der Säure kann die Menge desselben nahezu auf Null heruntergedrückt werden. — Die sauren

Fractionen gaben in allen Fällen mit Benzoldiazoniumchlorid dieselbe Substanz, deren Reinsoliarung jedoch bis jetzt noch nicht gelang. Sie krystallisiert (wahrscheinlich in Form eines Chlorhydrates) in gefärbten Nadeln, wl. in k. Ä., ll. in A. F. ca. bei 30°. Die Lsgg. sind orange gefärbt; verursachen nur eine Endabsorption. Die Behandlung des Hämopyrrols mit Säuren führt demnach nicht zu einer Trennung desselben in zwei verschiedene Körper, sondern beruht vielmehr auf der chemischen Umwandlung des Hämopyrrols. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 464—67. 29/5. [3/4.] Krakau. Chem.-med. Lab. der Univ.) RONA.

R. Pschorr und H. Einbeck, *Zur Konstitution des Morphins. Über die Konstitution des Oxymethylmorphimethins*. Gegen die von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4382; C. 1903. I. 337) aufgestellte „Pyridinformel des Morphins“ (I) haben KNORR u. HÖRLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3252; C. 1906. II. 1335; vergl. auch S. 161) einige Einwände geltend gemacht, die sich auf folgendes experimentelles Material stützen: Wird das Kodein mit CrO_3 oxydiert, so findet die neu eintretende OH-Gruppe an der Brücke des Phenanthrens ihren Platz, denn beim Abbau des Oxykodeins erhält man ein 9- (oder 10-)Oxymethylmorphol (II); ferner besitzt das bei



der Einw. von Alkali auf Oxykodeinjodmethylat unter Aufspaltung des hydrierten N-haltigen Ringes sich bildende Oxymethylmorphimethin nach KNORR u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1414; C. 1906. I. 1663) den Charakter eines zweiwertigen Alkohols und ist unl. in Alkalien. Hiernach sollte die Brücke des Phenanthrenkerns nicht nur im Kodein, sondern auch im *Methylmorphimethin* (III) dihydriert sein und an dieser Brücke in den Morphinmalkaloiden nicht das N-Atom, sondern die C-Kette des Seitenringes angefügt sein. — Demgegenüber haben die Verss. der Vff. ergeben, daß das Oxymethylmorphimethin sich gegen die Carbonylreagenzien wie ein Keton verhält, also hierbei als Tautomeres des Enols (IV).

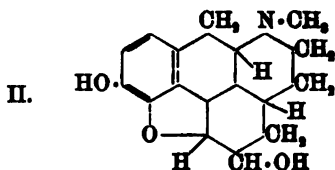
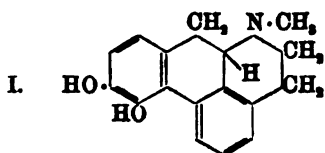


reagiert (vgl. auch KNORR u. HÖRLEIN, S. 161). Die im Oxykodein dihydrierte Brücke des Phenanthrens ist mithin im Oxymethylmorphimethin ungesättigt, u. der Stickstoff, nicht aber die Kohlenstoffkette des Seitenringes, haftet sowohl im Oxykodein, wie auch in den Morphinmalkaloiden an dieser Brücke, denn die ungesättigte Gruppe $\cdot\text{O}(\text{OH})$: CH bzw. der Komplex $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$ tritt erst mit der Ablösung des Stickstoffs vom Phenanthrenkern auf, und das Oxymethylmorphimethin gleicht in seinen übrigen Bkk. so sehr dem α -Methylmorphimethin, daß eine gleiche Struktur dieser beiden Verbb. sicher anzunehmen ist. — Die Unlöslichkeit des ersteren Körpers

in Alkalien erklärt sich daraus, daß unter dem Einfluß des hydrierten Benzolkerns der aromatische Charakter des mittleren Kerns so weit verringert wird, daß das an der Brücke haftende Hydroxyl sich bezüglich der Fähigkeit zur Salzbildung wie in den tertiären Alkoholen und nicht wie in den Phenolen verhält.

Das zu 70–80% der Theorie erhaltene *Semicarbazon des Oxymethylmorphimethins*, $C_{17}H_{25}O_4N_4$, scheidet sich aus Essigester in Blättchen ab, die Krystallwasser enthalten und bei 106–107° schm., nach dem Erhitzen im Vakuum auf 100° und dann auf 118° aber bei 140° sintern, bei ca. 155° schm. und sich bei 230° zers. — Das Oxim zeigte wenig Neigung zum Krystallisieren, dagegen war sein *OMorhydrat*, $C_{17}H_{25}O_4N_4Cl$, aus A. leicht in Blättchen zu erhalten, die sich bei 279° (Korr.) zers. — Analoge Derivate aus Oxykodem, α - oder β -Methylmorphimethin darzustellen, gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1900–83. 11/5. [29/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

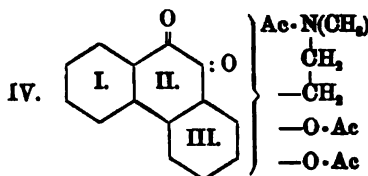
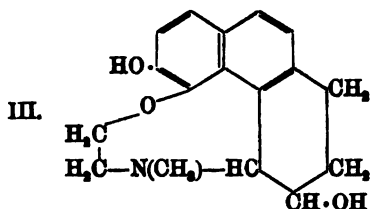
Robert Pschorr, *Konstitution des Apomorphins. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Morphins*. Das Kodein, $C_{18}H_{21}O_5N$, ist der Methyläther des Morphins, $C_{17}H_{19}O_5N$, von welchem sich andererseits das Thebain, $C_{16}H_{21}O_5N$, in der Weise unterscheidet, daß es 2 additionelle H-Atome weniger und an Stelle der beiden OH-Gruppen 2 Methoxyle enthält. Durch HCl wird Morphin in das um 1 Mol. H_2O ärmere Apomorphin, $C_{17}H_{17}O_5N$, umgewandelt, während aus dem Thebain hierbei — je nach der Konzentration der S. — entweder das sekundäre Thebamin oder das tertiäre Morphothebain hervorgeht, die beide die Formel $C_{18}H_{21}O_5N$ haben. Das Apomorphin enthält nach PSCHORR, JACKEL und FRECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4379; C. 1903. I. 337) im Gegensatz zum Morphin zwei Phenolhydroxyle; da im Morphin nur ein Hydroxyl von aromatischem Charakter nachweisbar ist, muß zur B. des Apomorphins das indifferente O-Atom herangezogen worden sein; in letzterer Base ist der Stickstoff wie im Morphin tertiär u. ringförmig gebunden, dagegen hat die Abspaltung von H_2O zur Verminderung der Hydrierungsstufe geführt. Für das Apomorphin ergibt sich so die Formel I. Zugunsten der „Pyridin-formel des Morphins“ (II) sind bereits in der voranstehend referierten Abhandlung



einige neue Stützpunkte erwähnt, und auch das in den vier folgenden Ref. enthaltene experimentelle Material spricht dafür, daß diese Formel die richtige ist. Der von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3503; C. 1904. II. 1320) gegen diese Auffassung und als Stütze seiner *Oxasinformel* (III) geltend gemachte Einwand, daß bei der Annahme eines O-freien, N-haltigen Ringes im Morphin und Thebain die Hydraminbildung bei der Spaltung des α -Methylmorphimethins unerklärt bleiben würde, läßt sich durch den Hinweis entkräften, daß beim Abbau des Thebamins, welches gar kein indifferentes O-Atom enthält, ein ganz analoger Zerfall eintritt, so daß man gezwungen ist, bei beiden Alkaloiden eine Abtrennung der Seitenkette unter Lösung einer C,C-Bindung vorauszusetzen. — Der Beweis, daß im Morphin die beiden OH-Gruppen in den Stellungen 3 und 6 des Phenanthrenkerns stehen, während das indifferente O-Atom durch je eine Valenz der C-Atome in 4 und 5 gebunden wird, darf auf Grund neuerer Arbeiten von KNORR, VONGERICHTEN, FREUND und dem Vf. als erbracht gelten, dagegen waren die Haftstellen der

N-haltigen Seitenkette noch unsicher. Durch die Aufklärung des tautomeren Charakters des *Oxymethylmorphinethins* (vgl. das voranstehende Ref.) ist jetzt jedoch erwiesen, daß der N mit einem der beiden Brückenkohlenstoffatome (9 oder 10) des Phenanthrenkerns in Verbindung steht, u. aus den Ergebnissen der 4 folgenden Arbeiten hat sich nun auch mit ziemlicher Sicherheit der Ort feststellen lassen, an welchem das C-Atom der Seitenkette in den Phenanthrenring eingreift.

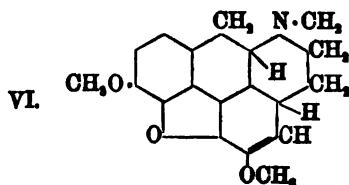
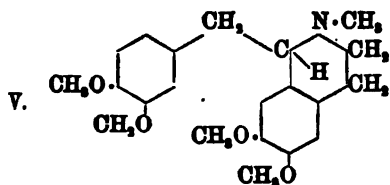
I. Konstitution des Apomorphins. Diese Base ist das einfachste unter den Umwandlungsprodd. der Morphinbasen, die das N-Atom noch ringförmig gebunden enthalten und bei der Aufspaltung des Seitenringes in rein aromatische Verbb. übergehen. Bei der *Benzoylierung* nimmt sie 3 Acylgruppen auf, von welchen zwei sich mit den beiden Hydroxylen vereinigen, während das dritte unter Aufspaltung des Seitenringes an das N-Atom tritt. Bei der Oxydation mit CrO, entsteht aus der Benzoylverb. das *Tribenzoylapomorphinchinon* (IV.), das noch sämt-



liche Substituenten des Ausgangsmaterials enthält. Hierdurch ist eine Substitution an dem chinoid gewordenen mittleren Kern II. ausgeschlossen; da auch der Benzolkern I, der dem aromatischen Teil des Morphins entspricht, nicht in Betracht kommt, muß der Komplex $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{Ac}$ in den Kern III. eingegriffen haben. — Bei dem bereits früher durchgeführten Abbau des Apomorphins hatte sich nun eine *Dimethoxyphenanthrencarbonsäure* ergeben, deren COOH -Gruppe jetzt nach der Rk. von CURTIUS gegen NH_2 und weiterhin dann gegen OH und OCH_3 ausgetauscht wurde; hierbei resultierte das *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, das VI. schon früher aus dem Pseudothebaol gewonnen hatte und dessen Konstitution nunmehr auch auf synthetischem Wege festgelegt werden konnte (vergl. S. 157). — Da das Tribenzoylapomorphinchinon noch die gleichen charakteristischen Farberk. zeigt, wie das Diacetylmorphinchinon (= 3,4-Diacetoxyphenanthrenchinon), muß es 2 Acyle in o-Stellung zu einander enthalten; diesen beiden $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$ -Gruppen können aber nur die Apomorphinhydroxyle in 3 und 4 entsprechen; folglich muß das Methoxyl in Stellung 8 aus dem Carboxyl hervorgegangen sein; da dieses wiederum dem Komplex $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot$ entspricht, so muß die Kohlenstoffkette des Seitenringes im Apomorphin an das C-Atom 8 des Phenanthrenkerns gebunden sein. — Aus der Gesamtheit der beobachteten Tatsachen ergibt sich dann noch der weitere Schluß, daß das N-Atom der Seitenkette und auch die beiden zusätzlichen H-Atome an der Brücke des Phenanthrenkerns haften.

II. Zur Konstitution des Morphins. Die Übertragung der so gewonnenen Apomorphinformel auf das Morphin ist nicht ohne weiteres möglich, da die Einw. der HCl auf das Thebain, wie oben erwähnt, zu zwei isomeren Basen führt, deren Abbau dann auch zwei isomere Trimethoxyphenanthrencarbonsäuren liefert, so daß entweder bei der Entstehung des Thebenins oder aber des Morphothebains eine Verschiebung der im gemeinschaftlichen Ausgangspunkt, dem *Thebain*, vorhandenen Substituenten eingetreten sein muß. Wohl sicher hat diese Verschiebung das Hydroxyl, besw. Methoxyl des Benzolkerns III. betroffen, denn daß die Kohlenstoffkette des Seitenringes ihre Haftstelle gewechselt haben sollte, ist speziell im Hinblick auf die analoge Konstitution des aus dem Opium erhältlichen, zu den Morphin-

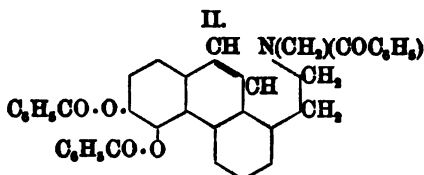
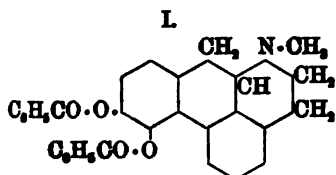
alkaloiden in naher Beziehung stehenden *Laudanosins* (V.) wenig wahrscheinlich.



Hiernach ergibt sich für das Morphin die „Pyridinformel“ (II.) von PSCHORR und für das Thebain die analoge Formel VI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1984—95. 11/5. [29/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

R. Pschorr und O. Spangenberg, *Oxydation des Tribenzoylapomorphins*. Die *Benzoylierung des Apomorphins* (PSCHORR, JACKEL, FECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4385; C. 1903. I. 337) führt beim Arbeiten in der Kälte und bei Ggw. von Alkali zu einem noch basischen und noch optisch-aktiven *Dibenzoylderivat*, das ein Jodmethylat bildet und Formel I. besitzt; in der Wärme erhält man dagegen ein inaktives, nicht mehr basisches *Tribenzoylderivat* (II.), das unter Aufspaltung



des N-haltigen Ringes entsteht. Kocht man eine Eg.-Lsg. des letzteren 1 Min. mit konz. wss. CrO_3 -Lsg., so resultiert das bereits im voranstehenden Ref. formulierte *Tribenzoylapomorphinchinon*, $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}$; gelbrote, flache und schmale Stäbchen aus 25 Tln. Essigester; F. 178—179°; l. in 35 Tln. h. Aceton, 50 Tln. A., 10 Tln. Eg. — *Phenylhydrason*, $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ziegelrote Stäbchen oder Blättchen aus ca. 70 Tln. Eg.; F. 235—236°. — Das mit o-Phenylendiamin dargestellte *Asin* $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ krystallisiert in gelblichen Nadelbüscheln; F. 221—222°; l. in 5 Tln. Eg., aber erst in 50 Tln. 85%ig. Essigsäure. — Ähnlich wie beim Diacetylmorphol, spaltet das Tribenzoylapomorphinchinon beim Erwärmen mit NaOC_2H_5 -Lsg. successive die O-Acylgruppen ab; die Farbe der Lsg. schlägt hierbei in ein intensives Carminrot um, das bei kurzem Erwärmen oder längerem Stehen in tiefblau übergeht; die Fl. enthält dann das Na-Salz des *N-Benzoylapomorphinchinons*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$; letzteres bildet nach dem Umlösen aus 30 Tln. Eg. u. dann aus 90 Tln. A. rotbraune Prismen, die sich bei ca. 212° dunkel färben und bei 218° schm. — *Phenylhydrason*. Rote Stäbchen aus A.; färbt sich bei 150° dunkel und wird bei 228° fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1995—98. 11/5. [29/4.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

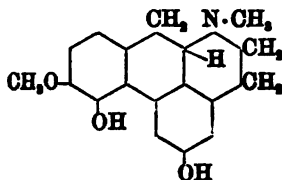
R. Pschorr, H. Kinbeck und O. Spangenberg, *Abbau des Apomorphins zum 3,4,8-Trimethoxyphenanthren*. Das Apomorphin (vgl. die beiden voransteh. Referate) wurde nach der Vorschrift von PSCHORR und CARO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3124; C. 1906. II. 1332) methyliert und dann zur *3,4-Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure* abgebaut. Der *Äthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$, dieser S. entstand bei 3-stdg. Kochen mit A. + H_2SO_4 ; gelbe, quadratische Stäbchen aus 8 Tln. A.; F. 81—83°; ll., außer in PAs. — Durch 20-stdg. Erhitzen mit A. + 50%ig. Hydrasinhydratlsg. im Schüttelbade auf 100° lieferte der Ester das *Hydrasid*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ (Nadeln aus 30 Tln. A.; F. 194—195°), das zur Umwandlung in das *Urethan* in

alkoh. Suspension mit Amylnitrit + HCl behandelt und dann behufs Zers. des sich hierbei als gelbliche M. ausscheidenden *Aside* in der alkoh. Lsg. erwärmt wurde. Die Ausbeute an der Verb. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ erreichte 80%, der theoretischen. Nadeln aus 20 Tln. A.; F. 164–165°. — Zur Spaltung des Urethans wurde mit 10 Tln. alkoh. NH_3 3 Stdn. und dann mit verd. HCl einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das so zu 80–90% der Theorie gewonnene *3,4-Dimethoxy-8-aminophenanthrenchlorhydrat*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, scheidet sich aus 100 Tln. W. in Nadeln ab, die sich bei ca. 275° schwärzen und gegen 290° schm. — Durch Alkalien wird aus dem Salz die *freie Base* in Nadeln gefällt. — Die Entamidierung der letzteren ergibt nur bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen eine zufriedenstellende Ausbeute (80–70% der Theorie): Man löst 1 Tl. Chlorhydrat in 100 Tln. 50%ig. Essigsäure, fällt mit 25 Tln. 5fach n. H_2SO_4 das Sulfat möglichst fein verteilt aus, diasotiert mit $\frac{1}{2}$ -n. Nitritlg., vermischt nach einiger Zeit mit 100 Tln. Eg. und der gleichen Menge wss. schwefliger S., erhitzt bis zu beendeter N-Entwicklung und fällt dann mittels Wasser das *8-Oxy-3,4-dimethoxyphenanthren*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$, aus; Prismen aus A.; F. 182–183°; geht durch 1-stdg. Erhitzen mit NaOH, CH_3J u. $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ auf 100° in *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3$, über. Ausbeute 65% der Theorie. Das Präparat schm., aus 20 Tln. A. umkrystallisiert, bei 138° und erwies sich auch sonst identisch mit dem in folgendem Referat beschriebenen synthetischen Prod. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln oder Stäbchen; F. 129°; verwittert leicht unter Dissociation. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1908–2001. 11/5. [25/2.]* Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) STELNER.

R. Pschorr und H. Busch, *Synthese des 3,4,8-Trimethoxyphenanthrens*. Da sich in den Eigenschaften des früher von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 183; C. 1900. I. 472) durch Methylieren von *ps*-Thebaol dargestellten und dem aus Apomorphin (vgl. das voranstehende Ref.) gewonnenen Präparat einige kleine Unterschiede gezeigt hatten, wurde die Synthese dieser für die Konstitutionsaufklärung der Morphinumalkaloide wichtigen Substanz (vgl. S. 156) auf folgendem Wege wiederholt. — Durch Behandeln des *Saligenins*, $(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, mit Dimethylsulfat in v. verd. NaOH erzielt man leicht eine Ausbeute von 75% der theoretischen an *Saligeninmethylether*, der dann auf dem schon angegebenen Wege in die *o-Methoxyphenyllessigsäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, umgewandelt wird. Die gleiche Ausbeute an α -*o-Methoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxysäure*, $(\text{NO}_2)(\text{OH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, erzielt man durch 48-stdg. Erhitzen von bei 120° getrocknetem *o-methoxyphenyllessigsäuren Na* mit 1,5 Mol. *vic. o-Nitrovanillinmethylether* und der 5fachen Menge Acetanhydrid im Schüttelbade auf 120°. Die S. krystallisiert aus 10 Tln. A. oder 4 Tln. Eg. in derben Prismen vom F. 219–221° und geht durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in ammoniakal. Fl. ebenfalls recht glatt in die α -*o-Methoxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxysäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, über; gelbliche Rhomboeder aus 9 Tln. A., die bei 180° sintern und bei 189–190° schm. — Die Diasotierung dieser S. wurde in n. alkoh. HCl mit Amylnitrit bewirkt und die sich auf Zusatz der 60fach. Menge W. in gelbten Flocken partiell ausscheidende *Diasoverb.* dann unter Zusatz von Kupferpulver verkocht. Die so gewonnene *3,4,8-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6$ (Blättchen aus 40 Tln. A.; F. 250°) spaltete beim 5-stdg. Erhitzen mit der 20fachen Menge Eg. auf 230–230° CO_2 ab und lieferte das erwartete *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, das aus 20 Tln. Äthyl- oder 50 Tln. Methylalkohol in bei 138° schm. Blättchen krystallisierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2001–3. 11/5. [25/2.]* Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELNER.

R. Pschorr u. W. L. Halle, *Zur Konstitution des Morphothebains*. Ebenso wie das Apomorphin (vgl. S. 156), lassen sich auch in das *Morphothebain* 3 Benzoyl-

reste einführen unter B. eines Prod., welches zu einem Chinon oxydiert werden kann, ohne daß einer der vorhandenen Substituenten abgespalten wird (vgl. KNORR u. PSCHOER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3153; C. 1905. II. 1439); dies beweist, daß — entgegen der Annahme von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3234; C. 1905. II. 1444) — eine Anlagerung der Kohlenstoffkette des Seitenringes $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot$



an die Brücke des Phenanthrenkernes unmöglich ist; man wird deshalb dem Morphothebain am besten die dem Apomorphin analoge, nebenstehende Formel beilegen. — Zur Darst. des Tribenzoylmorphothebains kocht man das „neutrale“ Morphothebainchlorhydrat mit der 4-fachen Menge Benzoylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw., wobei eine fast quantitative Ausbeute erzielt wird;

das aus wenig Chlf. durch Ä. gefällte Prod. schm. bei 184°. — Das hieraus durch Oxydation mit CrO_3 erhaltliche Tribenzoylmorphothebainchinon ließ sich nur in Form eines dicken braunen Öles isolieren, das auch in Lag. gegen Licht empfindlich war. — Phenylhydrason, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Rote Nadeln oder Stäbchen aus 15 Tln. Eg.; F. 227°. — Das durch Erwärmen mit salzsaurem o-Phenylendiamin dargestellte Asin $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, kristallisierte aus 70–80 Tln. 80%ig. Essigsäure in dünnen, gelben Prismen vom F. 201°. — Erhitzt man das tribenzoylierte Chinon mit n. NaOC_2H_5 -Lsg. 1 Min. bis zum Sieden, so enthält die rote Lsg. das Na-Salz des N-Benzoylmorphothebainchinons, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Letzteres selbst scheidet sich aus 50 Tln. Eg. oder 150 Tln. A. in kurzen, braunen Prismen ab, die sich bei 240° zu verändern beginnen und bei 267° schm. — Phenylhydrason, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Braunrote Nadeln aus 180 Tln. Eg.; F. 271°. — Das mit o-Phenylendiamin gewonnene Asin $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, fällt aus 90 Tln. 80%ig. Essigsäure in hellbraunen Prismen vom F. 274–275° aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2004–6. 11/5. [25/2.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, Zur Kenntnis des Morphins. IX. Mitteilung: Über das Isokodein und über die Isomerie von Kodein, Isokodein und Pseudokodein. Aus dem Kodein (F. 155°) haben SCHREYER u. LEES (Jour. Chem. Soc. London 79. 576; C. 1901. I. 1057. 1230) mit PBr_3 ein Bromokodid erhalten, das beim Kochen mit Eg. in Isokodein (F. 144°) überging; dagegen lieferte das nach VONGERICHTEN mittels PCl_5 oder (nach einer neuen Beobachtung von GRIMME) auch mittels PCl_3 aus dem Kodein erhaltliche Chlorokodid bei gleicher Behandlung das bei 180° schm. Pseudokodein (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4409; C. 1907. I. 352). Um nun die Frage zu entscheiden, ob diese drei Kodeine und die von ihnen derivierenden fünf Methyilmorphinathine, von welchen übrigen, wie inzwischen von BUTLER festgestellt wurde, das s-Derivat durch alkoh. Kali nicht in ein Isomeres umzulagern ist (sich in dieser Beziehung mithin anders als das α - und γ -Derivat verhält), struktur- oder stereoisomer sind, haben Vff. das Iso- und Pseudokodein mit CrO_3 oxydiert. Beide ergaben hierbei ein identisches Keton, das von dem Kodeinon aus Kodein (ACH, KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 9067; C. 1903. II. 952) verschieden ist und deshalb den Namen Isokodeinon erhalten hat. Hieraus, sowie aus der Tatsache, daß beim Abbau des Isokodeinons ein Phenanthrenderivat gewonnen wird, das von der entsprechenden Verb. aus Kodeinon verschieden ist, schließen Vff., daß Iso- und Pseudokodeinon strukturidentisch und nur stereoisomer sind, während Kodein mit der Iso- u. Pseudoverb. strukturisomer ist. — In derselben Weise wie Kodein wurden nunmehr auch Iso- und Pseudokodein in die Chlorverbh. umgewandelt und dann (mit Zinkstaub u. A.) reduziert; da hierbei ebenfalls Desorkodein (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 376; C. 1907. I. 741) entstand, so muß die Isomerie des Kodeins mit Iso- und Pseudokodein auf

die verschiedene Stellung des bei dieser Rk. entfernten Alkoholhydroxyls zurückgeführt werden, und hieraus ergibt sich dann die weitere Folgerung, daß bei der Umwandlung des Kodeins in die isomeren Basen eine Verschiebung dieser selben OH-Gruppe eintritt. Vermutlich besteht diese Verschiebung in einer Wanderung des Hydroxyls von Stelle 6 nach 7 oder 8 des Phenanthrenkerns; doch machen Vff. besonders darauf aufmerksam, daß die surzeit alleseitig gemachte Annahme, die Morphiumpalkaloide seien Phenanthrenderivate, experimentell noch keineswegs sicher erwiesen ist, und daß in diesen Alkaloiden möglicherweise ein Skelett mit 2 Benzolkernen (ähnlich wie im Papaverin) vorhanden ist, welches sich erst bei der Ablösung der N-haltigen Seitenkette oder beim Übergang der hydrierten Systeme in die rein aromatischen zum Phenanthrenkern zusammenschließt. — Da der mit einer Wanderung des Alkoholhydroxyls verbundene Übergang des Kodeins in Pseudokodein sich schon unter dem Einfluß verd. H_2SO_4 vollzieht, so zeigt sich hierin von neuem die große Säureempfindlichkeit der Morphiumpalkaloide, und man wird in Zukunft die beim Apomorphin, Morphothebain und Thebain gewonnenen Resultate nicht mehr ohne weiteres auf Morphin, Kodein und Thebain übertragen dürfen, da die erstgenannten Basen aus den Mutteralkaloiden ebenfalls unter Zuhilfenahme von $SS.$ dargestellt werden. — Das *Isokodeinon* wird durch kochendes Essigsäureanhydrid ebenso wie Kodeinon und Thebain in Methyläthanolamin und einen Phenanthrenkörper verwandelt, jedoch nur zu etwa 20%, während die Hauptmenge in *Triacetylthebain* übergeht. Da die gleiche Umwandlung nicht nur mit dem stereoisomeren Pseudokodein (nach Umwandlung in Isokodeinon), sondern auch mit dem strukturiomeren Kodeinon gelingt, muß bei einer dieser Rkk. ebenso wie oben eine Verschiebung der OH-Gruppe in Stellung 6 eintreten, und zwar wahrscheinlich beim Aufkochen des Kodeinons oder Thebains mit verd. HCl . — Die Ermittlung der Stellung des Alkoholhydroxyls im Thebain wird nunmehr zu einer besonders wichtigen Aufgabe, da dieses Hydroxyl bei der Thebenolbildung den Sauerstoff des Furan- (oder ähnlichen) Ringes liefert und aus seiner Stellung voraussichtlich ein Rückschluß auf die Haftstelle des Kohlenstoffatoms der Seitenkette möglich sein wird. — Auch in bezug auf die *Isomerie zwischen Thebain und Morphothebain* erscheint die neue Beziehung zwischen Isokodeinon und Thebain wichtig; die Vff. sind in dieser Richtung bisher jedoch nur so weit vorgeschritten, daß sie aus dem *Isokodeinonjodmethylat* durch Erhitzen mit $A.$ nach dem Verf. von KNOBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3499; C. 1904. II. 1320) ein *Methyltriacyphenanthren* erhielten, das in der Form seines Diacetylderivats isoliert, sich als verschieden von der entsprechenden Verb. aus Kodeinon erwies. Das Phenanthrenderivat soll in das zugehörige Trimethoxyphenanthren umgewandelt werden, wobei sich dann herausstellen muß, ob man so zu dem bereits bekannten 3,4,8-Derivat (vergl. auch PSCHORR, S. 156) gelangt oder zu einem Isomeren.

Da das *Stereoisomere des Kodeins* noch nicht bekannt ist, wollen Vff. versuchen, es durch Reduktion des Kodeinons oder durch Methylierung eines der Isomorphine von SCHRYVER u. LEES zu erhalten; aus dem *Chloromorphid* hat OPPÉ inzwischen ein *Isomorphin* gewonnen, das mit den bisher bekannten Basen dieser Art nicht identisch ist und sich bei der Methylierung als zum Pseudokodein gehörig erwies. — Die *Reduktion des Chlorokodids* wird besser als nach dem früheren Verf. (Zinkstaub + HCl) mit Zinkstaub und $A.$ vorgenommen. — Das *Desoxykodein* hat WÄNTIG zu einer *Methinbase* vom F. 164° abgebaut, die sich mittels Essigsäureanhydrid in eine flüchtige Base und einen Phenanthrenkörper spalten ließ.

Die *Oxydation des Iso- und Pseudokodeins* wurde in 25%ig. H_2SO_4 vorgenommen und dabei die CrO_3 -Lsg. so rasch hinzugegeben, daß die Temperatur des Gemisches auf 60° stieg; die neue Base wurde als wl. Chromat isoliert und dann

mit NaOH in Freiheit gesetzt. Die Ausbeute an (rohem) *Isokodeinon*, $C_{15}H_{11}O_2N$, betrug hierbei unter Anwendung von Pseudokodein etwa 35%, der Theorie, während Isokodein erheblich geringere Mengen eines überdies zunächst öligen Produkts lieferte. Das Keton krystallisiert aus A. in derben Spießen, die bei 174–175° schm. und sich bei ca. 240° zersetzen; $[\alpha]_D^{18}$ in 99%, ig. A. = –25°; l. in etwa 8 Teilen sd., bzw. 50 Teilen k. A.; die schwach gelbrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen rot. — Das *Ocin*, $C_{15}H_{13}O_2N$, blieb amorph; ll. in A., verd. SS., Alkalien. — *Semicarbason*, $C_{15}H_{13}O_2N_2$, Nadeln aus verd. A.; F. ca. 180° unter Gasentw. — Das isomere *Kodeinonsemicarbason* scheidet sich aus verd. A. in Nadeln ab, die unter Gasentw. bei 185° fl. werden, dann wieder erstarren und nun erst bei 250° unter völliger Zers. schm. — Gegen HCl ist das Isokodeinon erheblich beständiger als Kodeinon und Thebain, die schon bei kurzem Aufkochen mit der verd. S. in Thebain übergehen; das Isokodeinon wurde dagegen erst durch längeres Erwärmen im Wasserbade mit konz. HCl in alkalilösliche Phenolbasen verwandelt, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, unter welchen sich aber das charakteristische „saure“ Chlorhydrat des Morphothebains nicht befand. — Auch gegen Essigsäureanhydrid verhält sich das Isokodeinon wesentlich anders als Kodeinon u. Thebain; während diese bei mehrstündigem Kochen vollständig gespalten werden, waren bei der Isoverb. auch nach 8-stündiger Einw. nur etwa 20% unter B. von *Methyläthanolamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$, zerlegt; die Hauptmenge war in das in verd. SS. w. *Triacetylthebain*, $C_{22}H_{22}O_6N$ (FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1876; C. 87. II. 314) übergegangen, das aus verd. A. in verfilzten Nadeln krystallisierte und in konzentrierter H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe l. war. — Das *Isokodeinonjodmethylat*, $C_{15}H_{11}O_2N, CH_3J$, scheidet sich bei kurzem Erwärmen der Komponenten in wenig A. quantitativ ab; flache Nadeln, die sich bei ca. 220° zers.; $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. = –12°; wird von W. bei einigem Kochen nicht zers. und ist auch sonst erheblich beständiger als das isomere Kodeinderivat; von sd. NaOH wird es in eine alkali. Phenolbase $C_{15}H_9O_2N$ verwandelt; mikrokristallinisches Pulver aus A.; Zersetzungspunkt ca. 235°. — Bei 10-stündigem Erhitzen des Isokodeinonjodmethylats mit A. auf 160–170° entstand ein *Methyläthoxyphenanthren*, dessen *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{11}O_4$, bei ca. 155–156° schm. (vgl. auch das folgende Ref.); die entsprechende Verb. aus Kodeinon wird bei etwa 163°, das Gemisch jedoch schon bei 135° fl. — Die basischen Spaltprodd. des Isokodeinonjodmethylats gingen zwischen 70 und 150° über; aus dem bei 120° sd. Anteilen des Gemisches wurde der *Dimethylaminodithyläther*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, in Form seines charakteristischen Aurats isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2032–39. 11/5. [29/4.] Jena. Chem. Inst. der Univ.).

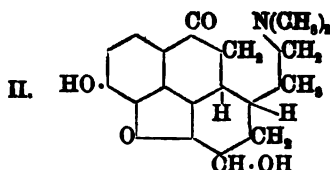
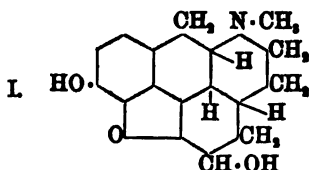
STELZNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, *Zur Kenntnis des Morphins*. X. Mitteilung: *3,4-Dimethoxy-9-aminophenanthren* aus *3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*. Das bei 202° schm. *Methyläthoxyphenanthren*, das von PSCHORR und KURTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3137; C. 1906. II. 1935) aus einem *Dichlormethylmorphinethin*, von KNOER u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1414; C. 1906. I. 1663) dagegen beim Abbau des *Oxykodeins* gewonnen worden ist, liefert bei der Oxydation *Methylacetylmorpholchinon* (*3-Methoxy-4-acetoxyphenanthrenchinon*) u. muß demnach das *3-Methoxy-4,9-* oder *-4,10-diacetoxyphenanthren* sein. Da diese Verb. für die Frage nach der Konstitution des Morphins nicht ohne Bedeutung ist, haben Vf. die *Umwandlung der Dimethylmorphol-(3,4-Dimethoxyphenanthren-)carbonsäure* von PSCHORR u. SUMULEANU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1810; C. 1900. II. 271) in das *3,4,9-Trimethoxyphenanthren* in Angriff genommen, um dann später die Identität oder Verschiedenheit der auf diesem Wege und der aus *Oxykodein* zugänglichen Verb. von gleicher Zus. feststellen zu können. — Der *Dimethylmorphol-9-carbonsäuredithylester*, $C_{19}H_{19}O_4$, bildet derbe, bei 80° schm. Krystalle. Durch 6-stäg.

Kochen mit Hydrazinhydrat in A. geht er in das *Hydrazid*, $(\text{CH}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, über; schlecht ausgebildete, sich fettig anfühlende Kryställchen aus A.; F. 207 bis 208°. — Liefert mit NaNO_2 in Eg. das *Dimethylmorphol-9-carbonsäureamid*, $(\text{CH}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_2$; hellgelbe, flimmernde Blättchen; sers. sich bei ca. 85°. — Beim Kochen mit der 10-fachen Menge A. bis zum Aufhören der N-Entw. ergaben sich 80% der theoretischen Menge an dem *Urethan des 9-Aminodimethylmorphols* (= 3,4-Dimethoxyphenanthryl-9-carbaminsäurediäthylester), $(\text{CH}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$; warsenförmig gruppierte Nadelchen aus A.; F. 145°. — Durch 2-stdg. Kochen mit alkoh. KOH ließ sich das Urethan leicht zum *9-Aminodimethylmorphol*, $(\text{CH}_2\text{O})^4\text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2)^2$, verseifen; das ein in Ä. l. Öl bildet. — Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$. Nadeln; fast unl. in h. W., etwas leichter in sd. A. — Auch das Sulfat ist wl. — Die Umwandlung desamins in das zugehörige Phenol bot unerwartete experimentelle Schwierigkeiten dar, so daß die Verss. aus Mangel an Material an dieser Stelle abgebrochen werden mußten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2040—42. 11/5. [29/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELKNER.

Ludwig Knorr u. Heinrich Hörlein, *Zur Kenntnis des Morphins*. XI. Mitteilung. *Notis über das Oxymethylmorphimethin (Ketodihydromethylmorphimethin)*. Ebenso wie PSCHORR (vgl. S. 154) sind auch Vff. darauf aufmerksam geworden, daß das von KNORR u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1414; C. 1906. I. 1663) aus dem Oxykodenin gewonnene „*Oxymethylmorphimethin*“ Ketonecharakter besitzt und deshalb besser als *Ketodihydromethylmorphimethin* zu bezeichnen ist. Zunächst hat sich die frühere Angabe, bei der *Acetylierung der Verb.* entstehe ein Diacetylderivat, als irrig erwiesen: der fragliche, am besten durch sein Hydrojodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HJ}$ (biegsame Nadeln aus W.; sers. sich gegen 270°), Hydrobromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HBr}$ (Nadeln, bei langsamer Krystallisation auch quadratische Blättchen aus W.; Zers.-Punkt 280—285°) und Jodmethylat, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$, charakterisierte Körper ist ein *Monoacetylprod.* — Dagegen liefert das *Oxykodenin* ein *Diacetylprod.* (Hydrojodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HJ}$: Häufig konzentrisch gruppierte Nadelchen aus W., die sich von etwa 200° ab schwärzen u. bei ca. 230° aufschäumen) und enthält somit, der früheren Annahme entsprechend, 2 Alkoholhydroxyle. — Der bei der Oxydation des Kodeins zu Oxykodenin eintretende Sauerstoff ist demnach wohl in dieser Verb., nicht aber mehr im „*Oxymethylmorphimethin*“ als Hydroxyl vorhanden u. erscheint erst bei der Spaltung dieser Base mit Essigsäureanhydrid wieder als Phenolhydroxyl an der Brücke des Phenanthrenkernes. — Das in organischen Solvensien ll. *Ketodihydromethylmorphimethinoxim* haben Vff. ebensowenig wie PSCHORR kristallisiert erhalten; dagegen beobachteten sie, daß das zugehörige *Jodmethylat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$, aus A. in Blättchen ausfällt, die sich von 250° ab bräunen und ca. 270° unter starker Gasentw. zersetzen. — Vff. erwähnen noch, daß die *Hydrojodide der Morphinbasen* wegen ihrer Schwerlöslichkeit u. leichten Krystallisierbarkeit ziemlich allgemein zur Abscheidung dieser Alkaloide Verwendung finden können. — Das *Hydrojodid des Oxymethylmorphimethins*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HJ}$, scheidet sich aus W. in undeutlichen moosähnlichen Skeletten ab; F. 220°.



Auf Grund des neuen experimentellen Materials lassen Vff. jetzt ihre frühere Annahme, daß im *Kodein* die Seitenkette mittels eines O-Atoms der hydrierten

Brücke des Phenanthrenkerns eingefügt sei, wieder fallen u. sind nunmehr, ebenso wie PSCHORR der Ansicht, daß die Einfügung durch das N-Atom dieser Kette vermittelt wird. Sie glauben aber, daß PSCHORR „Pyridinformel des Morphins“ (vgl. S. 154) in der aus Formel I. ersichtlichen Weise zu modifizieren sei, weil das „Oxymethylmorphinethin“ die Formel II. hat, in der die Phenanthrenbrücke als aliphatischer Komplex fungiert. Am einfachsten wäre der Übergang des Oxykodeins in dieses Keton jedoch zu verstehen, wenn die schon S. 160 angedeutete, allerdings ebenso wenig von Bedenken freie Eventualität sich als richtig erweisen sollte, daß in den Morphinumalkaloiden überhaupt noch kein fertiggebildeter Phenanthrenring vorhanden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2042—48. 11/5. [29/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

G. Barger, *Über Mutterkornalkaloide. (Berichtigung.)* Vf. bestätigt nunmehr auf Grund seiner in Gemeinschaft mit F. H. CARR ausgeführten Unters. (Journ. Chem. Soc. London 91. 337; C. 1907. I. 1435) die Beobachtungen F. KRAFTS (Arch. der Pharm. 244. 336; C. 1906. II. 1571), wonach das *Ergotoxin* (*Hydroergotin* Kraft), $C_{28}H_{30}O_4N_2$, das Hydrat des *Ergotins*, $C_{28}H_{30}O_4N_2$, ist und durch sd. Methylalkohol in dieses umgewandelt wird. Vgl. auch Arch. der Pharm. 244. 550; C. 1907. I. 279. (Arch. der Pharm. 245. 235. 7/5.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Lange, *Untersuchung von Samen der Mondbohne, Phaseolus lunatus L.* Vf. führt die Literatur an, die sich mit der Giftigkeit der Mondbohne beschäftigt. Nach GUIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 545; Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 129; C. 1906. II. 1273; 1907. I. 1056) ist die Giftigkeit, wie bei vielen anderen Pflanzen, auf die Ggw. von Blausäure zurückzuführen. Mit der B. d. derselben haben sich eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt. Vf. hat eine Probe von Bohnen, die ein Gemisch von mannigfach gefärbten Bohnen vorstellte, nach dieser Richtung hin untersucht. Die Durchschnittsprobe ergab, nach dem Verf. von DUNSTAN u. HENRY (The agric. ledger 1905. Nr. 2) u. FORDOS u. GELIS (Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 48) einen Gehalt an Blausäure von 0,17% (vgl. auch DAMANN u. BEHRENS, D. Tierärztl. Wochenschr. 1906. Nr. 1 u. 2). Einzelne Sorten der Bohnen zeigten folgenden Blausäuregehalt:

Weiße	Hellbraune	Dunkelbraune	Rot bis blauviolette	schwarze	gesprenkelte
0,12%	0,24%	0,16%	0,19%	0,12%	0,18 u. 0,2%

(Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 478—84. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Em. Bourquelot, *Über den Nachweis des Rohrzuckers und der Glucoside in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin und Emulsin.* In den vorliegenden beiden Abhandlungen erläutert Vf. das von ihm ausgearbeitete Verf. zum Nachweis des Rohrzuckers u. der Glucoside, beschreibt die Darst. des Invertins u. Emulsins, die Behandlung der Gewebe u. die Anwendung der beiden Enzyme u. berichtet über die erhaltenen Resultate. Über den Inhalt der beiden Abhandlungen ist bereits aus den C. r. d. l'Acad. des sciences und dem Journ. Pharm. et Chim. a. a. O. (C. 1901. II. 1241; 1902. I. 1072; 1903. II. 1249; 1906. I. 1622) berichtet worden. Vgl. auch die beiden folgenden Arbeiten von VINTILESCO u. DANJOU. (Arch. der Pharm. 245. 164—71. 172—80. 7/5. Paris. Lab. f. galenische Pharm. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. Vintilescu, *Untersuchungen über die Glucoside einiger Pflanzen aus der*

Familie der Oleaceen. (Arch. der Pharm. 245. 180—99. 7/5. — C. 1906. II. 1070; 1907. I. 902.) DÜSTERBEHN.

Em. Danjou, *Anwendung der biochemischen Methode zur Auffindung und Bestimmung des Rohrzuckers und der Glucoside in den Pflanzen der Familie der Caprifoliaceen.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Journ. Pharm. et Chim. siehe C. 1905. II. 499. 1287. 1268. 1503. 1682.) Nachzutragen ist folgendes: Unterss. über einige Viburnumarten: Die Blätter von *Viburnum Lantana* L., *Viburnum Opulus* L. und *Viburnum Tinus* L. enthalten sämtlich Rohrzucker, ein durch Emulsin spaltbares Glucosid, ferner Invertin und Emulsin, besw. ein Amygdalin spaltendes Enzym. *Viburnum Lantana* u. *V. Opulus* scheinen ein und dasselbe Glucosid zu enthalten, welches jedoch von dem des *V. Tinus* verschieden ist. Das Glucosid aus *V. Tinus* liefert bei der Spaltung *Valeriansäure*; das gleiche scheint auch bei dem Glucosid von *V. Lantana* der Fall zu sein. — Unterss. über einige Lonicereen: Die Blätter von *Symphoricarpus racemosa*, *Diervilla japonica* und *Lonicera Periclymenum* enthalten sämtlich Rohrzucker, ein durch Emulsin hydrolysierbares, bei der Hydrolyse ein aldehydartiges Spaltungsprod. lieferndes Glucosid, sowie Invertin und mit Ausnahme von *Lonicera Periclymenum* auch Emulsin. Aus den Blättern der letzteren Art ließ sich ein amorphes, hellgelb gefärbtes, linksdrehendes, in W., A. und Essigester l., durch Emulsin spaltbares Glucosid isolieren. (Arch. der Pharm. 245. 200—10. 7/5. Paris. Lab. für galenische Pharm. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot u. H. Hérissay, *Über ein neues, durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid, das Bakankosin, isoliert aus den Samen einer Strychnosart von Madagaskar.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1907. I. 1504.) Nachzutragen ist folgendes: Außer in der l. c. angegebenen Weise kann man das Bakankosin auch durch wiederholtes Auskochen der geschälten, pulverisierten, entfetteten Samen mit der 10fachen Menge Essigester erhalten. Nach WYROUBOW krystallisiert das Bakankosin in hemiedrischen, orthorhombischen Tetraedern, 0,7089 : 1 : 0,9897. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 417—23. 1/5.) DÜSTERBEHN.

W. G. Boorsma, *Über Aloeholz und andere Riechhölzer.* Vf. gibt eine Übersicht der Literatur der sogenannten Aloehölzer und kurze Angaben über die Chemie derselben. Ausführlich wird der anatomische Bau beschrieben. Es finden sich Angaben über *Gonystylus Miquelianus* T. et B., dessen Güte durch den Grad der Verharzung bestimmt wird. Der riechende Bestandteil ist das mit Wasserdämpfen flüchtige *Gonystylol*, ein Sesquiterpenalkohol. F. 76—78°. Zus. $C_{15}H_{26}O$. Das Drehungsvermögen beträgt in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +30$. Durch Erhitzen mit Ameisensäure entsteht *Gonystylen*, ein fl. KW-stoff. Zus. $C_{15}H_{24}$ (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 44). Das Drehungsvermögen desselben beträgt in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +40$. *Gonystylol* kann durch PAe. entfernt werden. Der Gehalt des Holzes an *Gonystylol* beträgt 6%. Durch Ä. und Chlf. lassen sich noch säureartige Körper entfernen, die ebenfalls beim Erhitzen aromatisch riechende Stoffe entwickeln. *Gonystylol* findet sich nur in verharstem *Gonystylusholz*. Aloeholz von *Aquilaria spec.* enthält keine flüchtigen Bestandteile. Bei der Extraktion mit Chlf., Ä., A. wurden ähnliche Produkte wie beim *Gonystylusholz* erhalten. *Wikstroemia Caudolleana* Meisn. liefert ebenfalls ein Riechholz, ebenso *Excoecaria Agallocha* L. Letzteres Riechholz enthält wenige mit Wasserdampf flüchtige Riechstoffe. Durch PAe. wird eine säureartige Substanz gewonnen, die in gereinigtem Zustande bitteren Geschmack zeigte und bei 170° schmolz. Ein weiteres Riechholz ist *Dalbergia Cumingiana* Benth. Der riechende Bestandteil ist ein farbloses, flüchtiges Öl; flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in PAe. Caza-

rium spec. Bestandteile: ein flüchtiges Öl und ein Ä. l. Öl. *Celtis reticulata* Miq. enthält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, skatolähnlich riechendes Öl. Außerdem finden sich noch Angaben über Coniferenhölzer, über *Alyxia stellata* R. et S. Letzteres Holz enthält ein Wachs, das aus einem bei 76° schm. Alkohol und bei 87° schm. Ester besteht. Das Wachs ist in PAc. l. Das Wachs wird durch einen in dem Holze wuchernden Pilz ausgeschieden. (Bull. d. Départm. de l'Agricult. aux Indes Néerlandaises 7. 1—43. 24/5. Sep. vom Vf.) BRAHM.

F. Strohmmer, H. Briem und O. Fallada, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Verlaufes der Nährstoffaufnahme und des Nährstoffverbrauches der Zuckerrübe im ersten Wachstumjahre*. Vf. teilen die Ergebnisse eines in großem Stile ausgeführten Freilandvers. mit bezüglich des Verlaufes der Nährstoffaufnahme der Zuckerrübe im ersten Wachstumjahre. In ausführlichen Tabellen ist die Zus. der frisch geernteten Blätter und Wurzeln zusammengestellt, ebenso die Zus. der sandfreien Trockensubstanz. Es ist daraus ersichtlich, daß das Wurzelgewicht allmählich zunimmt, dann tritt ein Stillstand ein infolge des stärkeren Blättersuwachses, um dann gegen Ende der Vegetation nochmals schwach anzusteigen. Ähnlich verhält es sich mit dem Blättersuwachs. Die Trockensubstanzproduktion der Wurzel bewegt sich in derselben Richtung wie das Wurzelfrischgewicht, ebenso besteht eine Parallele zwischen Blättertrocken- u. frischgewicht. Die Trockensubstanz der Wurzel erfährt während ihres Wachstums eine ziemlich rasche Abnahme ihres Aschengehaltes, woraus ersichtlich ist, daß die Rübenwurzel zur Erfüllung ihrer Lebensfunktionen in ihren späteren Wachstumsstadien relativ geringerer Mengen Mineralstoffe benötigt, als zu Beginn ihres Wachstums. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei den Blättern. Analog verhält es sich mit dem Phosphorsäuregehalt und dem N-Gehalt. Parallel mit dem N-Gehalt bewegt sich in der Blättertrockensubstanz auch der Kaligehalt. Die Wurzeltrockensubstanz ist ärmer an Kali. Da die Blätter den Zucker erzeugen, erklärt sich das Plus an Kali.

Was den Verlauf der Zuckerbildung angeht, so sind geringe Mengen schon in der jungen Pflanze enthalten, anfangs erfährt der Gehalt an Zucker eine schwache Zunahme, die sich rasch steigert, um am Schlusse der Vegetationsperiode auf nahezu Null herabzusinken. Der Zuwachs an organischer Substanz besteht dann hauptsächlich aus organischem Nichtzucker. Die Vers. der Vf. bestätigten, daß der in der Wurzel einmal angesammelte Zucker auch dieser erhalten bleibt, und daß dieser Zucker erst nach dem Vorübergehen der der Rübe zukommenden Ruheperiode als Baumaterial für pflanzliche Neubildungen verwendet wird. Ein längeres Belassen der Rübe nach ihrer Reife auf dem Felde ist vom Standpunkte der Zuckerrückbildung aus zu verwerfen. Das Maximum der Kaliaufnahme fällt mit der Zeit der stärksten Zuckerbildung zusammen.

Vf. folgern aus ihren Untersuchungen, daß die Zuckerrüben durch ein gesteigertes Nährstoffbedürfnis in der Jugend sich auszeichnen, dessen größte Steigerung für Phosphorsäure, Stickstoff und Kali vorhanden ist, weshalb bei Beginn der Rübenvegetation ausreichende Mengen von assimilierbarem Kali, Phosphorsäure und Stickstoff im Boden vorhanden sein müssen. Auch über das gesamte Nährstoffbedürfnis von Rüben, die bei trockener Witterung gewachsen waren, finden sich interessante Mitteilungen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 38. 207 bis 224. Mitt. d. chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralverein. f. Rübensucker-Ind. 1907.)

BRAHM.

Hermann Fühner u. Ernst Neubauer, *Hämolyse durch Substanzen homologer Reihen*. Vf. prüften auf ihre hämolytische Wirksamkeit folgende Reihen aliphatischer Prodd.: einwertige, gesättigte, primäre, normale Alkohole, Urethane, Formiate, Acetate, Propionate, Butyrate, Säureamide, Amine, einbasische, gesättigte Säuren.

(Benutzt wurden vom Serum befreite Rinderblutkörperchen.) Wie es aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, waren (beim Vergleich der molekularen Konzentrationen) die größten Mengen zur Hämolyse von den Säureamiden nötig, geringere von den Alkoholen, dann abnehmend von Urethanen und Estern. Noch bedeutend geringere Mengen reichen zur Hämolyse aus bei den basischen Aminen u. bei den außerordentlich stark wirkenden Säuren. Bei den Alkoholen, Urethanen, Estern wie auch den Säureamiden beobachtet man mit zunehmendem Molekulargewicht ein Ansteigen der hämolytischen Wrkg.; die untersuchten Amine (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylamin) erwiesen sich nahezu gleichstark, während bei den Säuren von der Ameisen- bis zur Capronsäure eine Abnahme der Wirkungsstärke beobachtet werden kann. Bei den Säureamiden ist kein regelmäßiges Ansteigen der Intensität der Wrkg. zu erkennen; bei den indifferenten Narkotica, den Alkoholen, Urethanen und Estern ist, abgesehen von den Anfangsgliedern der Reihe, eine Zunahme des Wirkungsgrades im Verhältnis 1 : 3 : 3^a ..., vorhanden (vergl. auch Zentralblatt f. Physiol. 20. 117; C. 1906. II. 137), also in demselben Verhältnis, in welchem diese Substanzen die Oberflächenspannung des W. beeinflussen. Die elektrolytisch dissoziierten Basen und Säuren verhalten sich hingegen anders, indem ihre Wrkg. durch die Konzentration der HO-, bezw. H-Ionen in den angewandten Legg. beherrscht wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 333—45. 7/5. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.)

ROMA.

Alfred Neumann, Über die Beobachtung des resorbierten Fettes im Blute mittels des Ultrakondensors. Nach Fettgenuß findet man im Blut massenhaft ultramikroskopische Körnchen, die offenbar Fettteilchen entsprechen. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 102—4. 18/5. Wien. Physiol. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

R. Lépine und Boulud, Über die aus dem virtuellen Zucker des Blutes hervorgegangene Glucose. Im normalen Blute ist die Freimachung des Zuckers aus seiner Verb. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 500; C. 1906. II. 1621) in vitro innerhalb 15 Min. vollständig. — Ggw. von Fibrin begünstigt den Prozeß; im venösen Blute und namentlich in manchen pathologischen Blutsorten kann jedoch das Fibrin, infolge der Anwesenheit glykolytischer Fermente, zu Verlust an Zucker führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1014—16. [13/5.*])

ROMA.

L. Morochowetz, Das Globulin der koagulierbaren Substanz des Blutes. Fibrinoglobulin. Zusammenfassende Darst. des im Titel genannten Gegenstandes. Der reichhaltige Inhalt kann in einem Referat nicht wiedergegeben werden. (Le Physiologiste Russe 4. 171—230. 27/5. Moskau. Physiolog. Inst. d. K. Univ.; Sep. vom Vf.)

ROMA.

Fr. Kutscher, Der Nachweis toxischer Basen im Harn. 4. Mitteilung. Vt. ist es gelungen, das Gemenge der Harnbasen, das im dem Öl, welches bei der Darst. der leichter krystallisierbaren Goldverb. der Basen zurückbleibt (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 81; C. 1906. II. 1444) nach folgendem Verf. fast restlos aufzutheilen und in gut krystallisierende Körper überszuführen. Die öligen Goldverb. wurden in h. W. unter Zusatz einiger Tropfen starker HCl gel., nach Behandlung mit H₂S die freigewordenen Chloride zum dünnen Sirup eingedunstet, der im Exsiccator zu einem Krystallbrei erstarrt. Mit k., absol. A. verrieben, hinterbleibt ein Rückstand aus langen, weißen Nadeln, die in wenig W. gel. und mit 30%iger, wss. Goldchloridlsg. gefällt wurden. Das Goldsalz, aus salzsäurehaltigem W. ankrystallisiert, scheidet in kleinen, durchsichtigen, gelbroten, vierseitigen Säulen aus. Ausbeute (aus 100 l Harn) ca. 0,45 g. Die Goldverb. schm. scharf bei 194° zu einer

klaren, rotbraunen Fl. Das Chlorid schm. bis 300° nicht. Zus. $C_{12}H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Die diesen Verbb. zu Grunde liegende Base nennt Vf. *Mingin*. — Das alkoh. Filtrat vom Minginchlorid wurde mit alkoh. $HgCl_2$ -Lsg. gefällt, der Nd. abgesaugt, in h. W. gel., mit H_2S zers. Die so erhaltenen Chloride wurden stark eingengt, mit 30%iger, wss. Goldchloridlsg. gefällt. Das sich ausscheidende Öl kristallisiert in einigen Tagen in kleinen Drusen von Blättchen u. kurzen Nadeln. Die Goldverb. des Körpers („*Reduktonovain*“ genannt) ist in k. W. wl. In h., salzsäurehaltigem W. ll., scheidet sich daraus zunächst als Öl aus; ist lichtempfindlich. Sintert bei 80° ohne Verfärbung und Gewichtsverlust. Stärkeres Sintern gegen 125°, schm. zwischen 155—160°, wird zwischen 175—180° ganz klar, über 180° Blasenentw. Ausbeute ca. 2,0 g. Zus. $C_7H_{12}NOCl \cdot AuCl_3$. Spaltet (wie Novain) beim Behandeln mit Alkali *Trimethylamin* ab. — Die von STÉPHANE DABROWSKI aus menschlichem Harn isolierte unbenannte Base von der Zus. $(C_7H_{12}NO_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ ist wohl das Novain. In der Regel scheint der Mensch jedoch nicht Novain sondern Reduktonovain auszuscheiden. — Aus dem Filtrat der abgesaugten Hg -Verb. des Reduktonovains wurde der A. verjagt, der Rückstand in W. gel. mit H_2S zers., die eingeeengten Chloride mit 30%iger Goldchloridlsg. gefällt; die teils körnige, teils ölige Fällung wird bald krystallinisch. Aus h., salzsäurehaltigem W. umkrystallisiert, gelbrote, glänzende Blätter u. Platten. Schm. unscharf bei 167°; die Schmelze wird bei 190° klar. Die neue Base „*Vitiatin*“ ist zweisäurig; Zus. $C_8H_{14}N_4$; angenommene Konstitution $NH_2 \cdot C \cdot NH \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{|}{N}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C \cdot NH \cdot NH_2$. Ausbeute 0,7 g.

(Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 457—63. 29/5. [3/4.] Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.)
 BONA.

Orla Jensen, *Über den Ursprung der Oxydasen und Reduktasen der Kuhmilch*. Die Peroxydase der Kuhmilch rührt ausschließlich vom Muttertier und wahrscheinlich in der Hauptsache vom Futter her. Die Katalase stammt meistens zu einem geringen Teil (die Katalase der frischen Milch) von den Leukoeyten des Muttertieres und zu einem größeren Teil von den Mikroorganismen her. Die Reduktase und Hydrogenase rühren ausschließlich von den Mikroorganismen her und die Aldehydkatalase (Reduktase der frischen Milch) von den Milchkegeln. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 211—18. 21/3.)
 PROSKAUER.

Yutaka Teruchi, *Die Wirkung des Pankreassaftes auf das Hämolyse des Cobragiftes und seine Verbindungen mit dem Antitoxin und Lecithin*. Die Versa. ergeben, daß reiner mit Darmsaft aktivierter Hundepankreassaft zerstörend auf das Cobrahämolyse wirkt, nicht aber auf das Cobralecithid. Reiner Hundemagensaft übt diese Wrkg. nicht aus. Ferner zeigte es sich, daß Pankreassaft aus einem neutralen Gemisch von Cobragift und Antitoxin einen Teil des Toxins restituiert. Nach Vereinigung des Toxin-Antitoxingemisches mit dem Lecithin scheint das Freiwerden des Toxins unter dem Einfluß des Pankreassaftes nicht mehr zu erfolgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 478—87. 29/5. [19/4.] Frankfurt. K. Inst. für experim. Therapie. Experim.-biolog. Abt.)
 BONA.

H. Starling, *Die chemische Koordination der Körpertätigkeiten*. Vf. gibt in diesem Vortrage eine Übersicht über die chemische Regelung der gemeinsamen Tätigkeit der Organe mittels von den Zellen selbst produzierter Stoffe („Hormonen“), die als Reizmittel einen dynamischen Einfluß auf die lebende Zelle ausüben. Diese Körper werden bei normaler Körperfunktion sehr häufig in den Blutstrom ausgeschieden, durch welchen sie jenen Organen zugeführt werden, auf welche sie ihre spezifische Wrkg. entfalten. Als Beispiele auf dem Gebiete der chemischen

Korrelation schildert Vf. ausführlich die Rolle des *Secretins*, ferner die Beziehungen der Sexualorgane zu den übrigen Teilen des Körpers. (Naturw. Rundsch. 23. 237—40. 9/5. 250—53. 16/5. Vortrag, gehalten auf der 78. Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte 1906 in Stuttgart.) RONA.

Edward Babák und B. Dódek, *Über die funktionelle Anpassung der äußeren Kiemen beim Sauerstoffmangel*. Bei Sauerstoffmangel entwickeln sich die äußeren Kiemen der Larven von *Rana fusca* viel bedeutender als bei reichlicher Sauerstoffzufuhr. Sie werden im ersteren Falle auch länger beibehalten. Die Kaulquappen von *Rana arvalis* besitzen unter gewöhnlichen Verhältnissen nur geringe Spuren von äußeren Kiemen. In ausgekochtem W. und in W., durch das Wasserstoff mit wenig Sauerstoff durchgeleitet wird, kann man schon in einigen Stunden ein ganz auffälliges Wachstum der äußeren Kiemen feststellen. Das Gleiche gilt für Larven von *Salamandra maculosa*. Wir haben hier ein recht eindeutiges und klares Beispiel von funktioneller Anpassung. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 97—99. 18/5. Prag. K. K. Physiol. Inst. der böhm. Univ.) ABERHALDEN.

L. Borchardt, *Über die Assimilationsweise der Elastinalbumosen*. (Ein Beitrag zur Frage nach dem Schicksal der Eiweißkörper im Blut.) Um Aufschlüsse über Auf- und Abbau des Eiweißmoleküls im Organismus zu gewinnen, bediente sich Vf. der enteralen und parenteralen Einführung des *Hemielastins*, das durch die *Hemielastinrk.* (Nd. beim Kochen, der sich in der Kälte leicht wieder löst), wie die Verss. zeigen, Organlegg. zugesetzt, noch in einer Verdünnung von 0,005:100 (als N berechnet) nachweisbar ist. Als die Hauptergebnisse der Arbeit gibt Vf. an, daß intravenös injiziertes *Hemielastin* noch 3 Stunden nach der Injektion im Blut und in den Organen nachweisbar ist. Besonders reichlich findet man es dann in der Dünndarmwand. Das mit der Nahrung aufgenommene *Hemielastin* ist im Blut und einigen Organen auf der Höhe der Verdauung in unverändertem Zustande in Spuren wieder zu finden. Damit ist zugleich das V. von *Albumosen* im Blut, die der Nahrung entstammen, erwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 506—18. 29/5. [24/4.] Königsberg i. Pr. Pharmakol. Inst.) RONA.

Karl Grube, *Untersuchungen über die Bildung des Glykogens in der Leber*. Die an Schildkröten ausgeführten Unterss. des Vfs. zeigen, daß die Leber aus einfachen Zuckern (Dextrose, Lävulose u. Galaktose), wie auch aus Glycerin *Glykogen* zu bilden vermag. Die *Glykogenbildung* ist am stärksten nach der Zufuhr von Dextrose, weniger bedeutend nach der von Lävulose u. Galaktose. Aus den zusammengesetzten Zuckern, Rohrzucker und Milchsucker, aus Pentose, kohlehydratfreiem Eiweiß, aus aktiven, wie aus inaktiven Aminosäuren vermag die Leber hingegen kein *Glykogen* zu bilden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 1—29. 17/5. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Jacques Loeb, *Weitere Versuche über die Notwendigkeit von freiem Sauerstoff für die entwicklungserregende Wirkung hypertomischer Lösungen*. Vf. stützt durch neue Verss. die Ansicht (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 113. 487; C. 1906. II. 964; Biochem. Ztschr. 2. 81; C. 1907. I. 183), daß das Wesen der Entwicklungserregung in gewissen Oxydationsprozessen zu suchen ist, die vermutlich die Voraussetzung der Nucleinsynthese bilden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 30—35. 17/5. Berkeley, Cal. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ. of California.) RONA.

Fritz Sachs, *Über die Verdauung von rohem Hühnereiweiß durch Papain*. Die Abnahme der Verdauungskraft des Papains beim Stehenlassen der Eiweißpapain-

gemische (vgl. DELEZENNE, MOUTON, POZERSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 177; C. 1906. I. 573; JONESCU, Biochem. Ztschr. 2. 177; C. 1907. I. 360) kann, wie Unters. des Vfs. zeigen, auf eine zu feste Bindung des Fermentes an das Eiweiß zurückgeführt werden. Durch Zusatz einer gewissen Menge HCl zu dem Eiweißpapaingemisch gelingt es, die Wirksamkeit des Fermentes den (unbekannten) hindernden Einflüssen gegenüber in ihrer ursprünglichen Größe zu erhalten. Die Verdauungskraft bei salzsaurer Rk. und Zimmertemperatur ist ungefähr gleich ihrer Abnahme bei alkal. Rk. — Im Gegensatz zu der Papainverdauung in der Kälte ist für die bruske Hitzeverdauung alkal. und neutrale Rk. bedeutend vorteilhafter als saure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 488—505. 29/5. [20/4.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Georg Modrakowski, *Beiträge zu den antagonistischen Alkaloidwirkungen auf die Drüsen. Über das gegenseitige Verhältnis der Wirkung von Atropin und Physostigmin auf das Pankreas.* Die Verss. zeigen, daß Physostigmin unter bestimmten Bedingungen infolge Einw. auf die peripheren Nervenendigungen oder die Drüse selbst Pankreassekretion hervorruft. Es besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Blutdruck und der Physostigminwirkung auf das Pankreas. Durch Physostigmin bewirkte Pankreasabsonderung hat einen ganz anderen Charakter als die nach Salzsäureeinführung ins Duodenum hervorgerufene. Atropin hemmt nicht immer sondern unterstützt manchmal gerade die Physostigminwirkung auf das Pankreas. Nach den Verss. stellt 0,001 g Atropin pro kg Tier die „hemmende“, 0,01 g pro kg Tier die Pankreassekretion bewirkende Dosis dar. Der Mechanismus der letzteren ist vollkommen anders als nach Physostigmin (cf. Original). (PFLÜGERS Arch. 118. 52—79. 17/5. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmak. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Gautier, *Über eine Oxydasenreaktion bei den Kulturflüssigkeiten von Pilzparasiten.* Die Kulturfl. verschiedener parasitisch auftretender Pilze, wie pathogener Aspergillen, Trichophyton, Achorion etc. liefern bei Ggw. einer Spur eines Mangansalzes die bekannten Rkk. oxydierender Fermente. Sie bläuen frische Guajak tinktur, oxydieren verschiedene Polyphenole, wie Hydrochinon, Pyrogallol und binden O aus der Luft. Hervorgerufen werden diese Rkk. durch nicht diastatische Substanzen, welche die Pilze produzieren und die Mangansalze für die Oxydation aktivieren. Entfernt man das in den Kulturen vorhandene NH_3 , bzw. die Ammoniakverbh. aus der Fl. durch Dest., so treten die erwähnten Farbrrkk. im Destillat intensiver auf. Es scheint, daß das freie NH_3 oder die in der Kulturfl. enthaltenen flüchtigen ammoniakalischen Prodd. die das Mangan aktivierende Rolle spielen. Es zeigen diese Tatsachen eine Analogie mit den von TRILLAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 922; C. 1904. I. 78) veröffentlichten, wonach Alkalien einen aktivierenden Einfluß auf Mangan ausüben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 191—92. April. Brest. Bakter. Lab. v. E. BODIN. Med. Schule Rennes.) PROSK.

P. Mumme, *Gärversuche mit Malsextrakt.* (Vgl. Wechschr. f. Brauerei. 23. 13; C. 1906. I. 696.) Zur Vergärung hochkons. Malsextrakte eignen sich gewöhnliche unter- und obergärige Bierhefen ebensogut wie Jopenbierhefe. (Wechschr. f. Brauerei 24. 277—78. 25/5.) MEISENHEIMER.

P. Lindner, *Gärversuche mit Malsextrakt.* Gegenüber verschiedenen Hinweisen von MUMME (s. vorst. Ref.) hebt Vf. hervor, daß er niemals den *Saccharomyces*

Bailii als die eigentliche Jopenbierhefe bezeichnet hat. (Wchschr. f. Brauerei 24. 278—79. 25/5.) MEISENHEDER.

Niklewaki Bronislas, *Ein Beitrag zur Kenntnis wasserstoffoxydierender Mikroorganismen*. (Vgl. auch Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 8. 789; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 573; 16. 681; 17. 350; C. 1905. II. 980; 1906. II. 1211; 1907. I. 323.) Es wurde die von SAUSSURE und später von IMMEENDORF gemachte Beobachtung, daß Erde ein Gemisch von H u. O zu kondensieren vermag, bestätigt. Aus der Erde verschiedener Herkunft wurde ein Organismus gezüchtet, der auf mineralischer Nährslg. (NH_4Cl 0,1%, KH_2PO_4 0,05%, NaHCO_3 0,1%, MgSO_4 0,02% u. Fe_2Cl_3 0,00001%) eine üppige Kahlhaut bildet u. intensiv H oxydiert; im besten Falle wurde 0,13 ccm Knallgas pro 1 Stunde von 1 ccm Kahlhaut kondensiert. Nach intensiver Entw. der Kahlhaut nimmt das Kondensationsvermögen für Knallgas bald ab. Die B. der Kahlhaut auf der Mineralgl. steht mit der H-Kondensation in causalem Zusammenhange; denn bei sonst gleichen Bedingungen entwickelt sich die Kahlhaut an der Luft nicht; sie enthält nicht den Bac. oligocarbophilus. Die Oxydation des H liefert also zur B. der Kahlhaut die erforderliche Betriebsenergie. Die Kahlhaut besteht aus C-Verbb., die durch Reduktion von freier CO_2 gebildet werden; freie CO_2 kann durch das Carbonat nicht ersetzt werden. Auf C-Verbb. (Acetaten) gedeiht der Organismus der Kahlhaut auch ohne H; diese Fähigkeit erklärt wohl auch sein häufiges V. Bei Darbietung von Knallgas und Acetat wird H oxydiert auch ohne freie CO_2 .

Wiewohl die Kahlhaut morphologisch als ein aus sehr kleinen Stäbchenbakterien einheitlich zusammengesetztes Ganze erscheint, was durch häufiges Uimpfen und durch Anwendung verschiedener Mittel (NaCl , Chlf., KNO_3) erzielt wurde, konnte sie doch nicht durch das Plattenverf. gereinigt werden; die Platten blieben entweder steril oder enthielten Kolonien von Organismen, welche weder allein, noch zusammen H zu oxydieren vermochten. Diese Erscheinung wird noch weiter untersucht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 911—32. Dez. [15/11.] 1906. Dublany. Botan. Inst. d. Landw. Akad. u. Chem.-landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Otakar Laza, *Über den Einfluß der Lactose und der Milchsäure auf die Zersetzung von Casein durch Mikroorganismen*. Vf. arbeitete mit einer Nährstofflg. (5 g NaCl , 5 g CaCl_2 , 2 g MgHPO_4 u. 3 g KH_2PO_4 im l), in der reines Casein suspendiert war. Je 200 ccm Lsg. wurden in Kölbchen eingeteilt und in jedem 6 g Casein, nach Bedarf entweder 2 g Lactose oder 1,6 g Milchsäure zugesetzt. Von Mikroorganismen wurden verwendet die Milchsäurebakterien der Gruppe Bac. lactis acidi: Bac. α (FREUDENREICH), Streptococcus Nr. 1 aus Backteinkäse gezüchtet, ferner Gelatine verflüssigende Arten (Bac. Nr. 1 und 2 aus Backsteinkäse, Oidium lactis).

Die Milchsäurebakterien veranlaßten eine geringe Peptonisation des Caseins, die durch Ggw. von Lactose noch mehr verringert wurde, wahrscheinlich durch die B. von Milchsäure. Dagegen war die Caseinpeptonisierung durch Oidium bei Ggw. von Lactose oder einer geringen Menge Milchsäure gestiegen, und dies in noch höherem Grade, wenn zugleich Milchsäurebakterien mitarbeiteten. Für Weichkäse hat dies eine besondere Wichtigkeit. — Die Milchsäure erleichtert für bestimmte Käsesorten die günstige Entw. der Schimmelpilze u. Hefearten nur dann, wenn sie in bestimmtem Maße vorhanden ist. — Die beobachteten Schimmelpilze (Oidium aus Schaffkäse u. Penicillium aus Gorgonzolakäse) verhielten sich gegen Milchsäure verschieden. Während beim Oidium in einer 3%, übersteigenden Menge des Milchsäuregehaltes die Vegetation bereits eingestellt erscheint, wächst das Penicillium noch in einer 5%igen Milchsäurelsg.

Bacillus Nr. 2 hatte bei Ggw. von Lactose eine doppelte Menge von Casein peptonisiert, als es der Fall war ohne Lactosesusatz. Ggw. von Milchsäure oder von Milchsäurebakterien im Gemische mit Lactose hatte die Peptonisation auf eine ganz geringe Menge vermindert. Bei Ggw. von *Oidium* nahm die Proteolyse bedeutend zu. Daraus geht die Notwendigkeit der Anwesenheit Milchsäure zersetzender Organismen hervor, wenn die einzelnen peptonisierenden Bakterien in Gemeinschaft mit den Milchsäurebakterien richtig einwirken sollen. — *Bac.* 1 konnte nur eine geringe peptonisierende Wrkg. erzielen, auch bei Ggw. von Lactose.

Bei der Zers. von Casein werden flüchtige SS. gebildet; die Zers. zufolge symbiotischer Einw. einiger Organismen in Milchkulturen war so intensiv, daß sich H_2S gebildet hatte. Im allgemeinen kann man behaupten, daß die Lactose bei einigen Mikroben die Peptonisation des Caseins bedeutend unterstützt, die Milchsäure aber dieselbe hemmt. Die peptonisierenden Bakterien sind gegen Milchsäure sehr empfindlich, die Schimmelpilze vertragen die letztere leichter, da sie dieselbe zerlegen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 200—7. Mai. Prag. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung der Milch*. (Vgl. The Analyst 31. 176. 317; C. 1906. II. 449. 1690.) Im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company wurden in 1906 29778 Milchproben untersucht; davon stammten 13513 von Farmen. Letztere hatten die durchschnittliche D. 1,0322 und enthielten 12,64% feste Stoffe, 3,71% Fett u. 8,93% feste Nichtfette. Der Fettgehalt der Morgen- u. der Abendmilch differiert ähnlich wie gewöhnlich um 0,33%; ebenso ist er im Juni am niedrigsten, im November am höchsten. Im Juli bis September ist der Gehalt der Milch an festen Nichtfetten gering. — Eine Probe *menschlicher Milch* hatte folgende Zas.: Trockenrückstand 9,42%, Fett 2,65%, Zucker 4,59%, Protein 1,99%, Asche 0,19%, feste Nichtfette 6,77%; die ZEISSsche Refraktion bei 35° war 51,8°; diese nicht bekömmliche Probe ist arm an festen Nichtfetten u. Zucker. — Die Unters. einer auf gekochter Milch entstandenen Haut ergibt, daß die Höhe des Fettgehaltes durch Konzentration bedingt ist, und daß beim Kochen mehr Fett verloren geht als durch Konzentration kompensiert wird. (The Analyst 32. 141—43. Mai. [6/3.°])

FRANZ.

Franz Fuhrmann, *Über Yoghurt*. Die als „Yoghurt“ oder „Yaoert“ in Bulgarien und der Türkei viel genossene Sauermilch wird nach P. VAN DER WIELEN (Pharmaceutisch Weekblad 42. 325; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel II. 609; C. 1905. I. 1478) bereitet, indem man kurz abgekochte Milch auf Handwärme abkühlt und dann mit dem „Maia“ genannten Ferment, das durch Aufschwemmen von etwas Yaoert vom Tage vorher in Milch gewonnen wird, impft. Nach 4—5 Stunden ist die Milch geronnen und genießbar. In Übereinstimmung mit GUERBET (Comptes rendus de séance de la Société de Biologie 60. 495) fand Vf., daß die „Maia“ verschiedene Erreger enthält, daß aber nur die zur Gruppe der Streptobazillen gehörigen die dem Yoghurt eigentümlichen Veränderungen in der gekochten Milch hervorrufen. Das Ferment des Yoghurts kommt als weiße, körnige Masse aus Paris und Berlin unter dem Namen „Bulgarische Maia“, bezw. „Maya-(Ferment) Mühlradt“ in den Handel. Dem Vf. stand nur ersteres in genügender Menge zur Verfügung; beide Präparate scheinen einander gleichwertig zu sein.

Zu seinen Verss. benutzte Vf. Milch, die entweder bis zur Hälfte eingedampft und dann sterilisiert worden war, oder fünfmal je 20 Minuten in strömendem

Dampf bei 100° fraktioniert sterilisierte, nicht eingeseigte Milch; bei jedem Vers. wurde sowohl die dazu verwendete Milch, als auch das gewonnene Prod. analysiert. Das Impfen geschah teils mit Pariser Maia, teils mit einer Reinkultur der aus dieser isolierten Streptobazillen. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß größere Veränderungen nur im Casein-, Albumin- und Lactosegehalte eintreten; dem Verluste an Milchsucker entspricht etwa die Menge der gebildeten Milchsäure und des A.; dieser entsteht aber nach dem Vf. abweichend von GUERBET, nur bei Verwendung der Maia selbst, während die Streptobazillen keinen A. erzeugen. An sich sind die eingetretenen Veränderungen verhältnismäßig unbedeutend, wie folgende Übersicht zeigt. Es enthielt:

	Sterilisierte Kuhmilch	Yoghurt mit Streptobazillen	Yoghurt mit Maia
Casein + Albumin . . .	3,7290%	3,6854%	3,3380%
Fett	3,1320 „	3,1210 „	3,0890 „
Milchsucker	4,8310 „	4,2210 „	3,8200 „
Nichtflüchtige Säuren, als Milchsäure berechnet .	0,0937 „	0,5580 „	0,6201 „
Alkohol	0	0	0,0890 „

Vf. erwähnt noch, daß es leicht gelingt, die Streptobazillen in Form eines körnigen Pulvers, mit Casein und CaCO_3 als Trägern, zu gewinnen, das noch nach zwei Monaten die Yoghurtgärung hervorruft, und daß es sich empfiehlt, sich zur Darst. eines möglichst gleichmäßigen Yoghurts der Trockenmilch zu bedienen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 598—604. 15/5. [März.] Graz. Botan. Inst. der Techn. Hochschule.) RÜHL.

L. Guillot, *Untersuchung eines verfälschten Schweineschmalzes*. Das fragliche Fett enthielt 11,9% W., 0,584% NaCl und 0,702% Asche; es schmolz bei 43° und erhitze sich mit H_2SO_4 auf 50°. Der hohe F. ließ einen Zusatz von Talg oder Margarine, die Erhitzung durch H_2SO_4 einen solchen von Cottonöl vermuten. Die Rkk. mit AgNO_3 und Bleiacetat + NH_3 verliefen wegen der Ggw. von NaCl resultatlos, dagegen fielen die Proben von HALPHEN u. BELLIER positiv aus, derart, daß der Beweis für einen Zusatz von mehr als 20% Cottonöl erbracht war. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 430—32. 1/5. Lyon. Militärhospital Villemanay.) DÜSTERB.

Ed. Polenske, *Über den Wassergehalt im Schweineschmalz*. Aus einer Umfrage über den zulässigen Wassergehalt im Schweineschmalz geht hervor, daß man einen Höchstgehalt von 0,2 bis 0,5% als zulässig erachtet, und daß man in Fachkreisen unter „Spuren von W.“ nicht nur das von dem Fette bei seiner Schmelztemperatur gel. W., sondern eine etwas größere Menge desselben verstehen will; denn bei der mittleren Schmelztemperatur des Schmalzes, die ungefähr bei 42° liegt, werden nur etwa 0,15% W. vom Schmalze gel. Gegen diese in der Praxis bestehende Auffassung sind keine Bedenken zu erheben, sofern eine im übrigen angemessene Grenzzahl für den Wassergehalt des Schweineschmalzes angenommen wird. Zur Feststellung einer solchen Grenzzahl ist aber eine genaue Wasserbest. im Schweineschmalz notwendig. Da die amtliche Vorschrift bei Fetten mit geringem Wassergehalte für den praktischen Gebrauch noch zu umständlich und zeitraubend ist, hat Vf. Verss. angestellt, die Best. zu vereinfachen.

Bekanntlich steigt mit der Temperatur des Schmalzes auch sein Lösungvermögen für W. Darauf stützt sich das folgende Verf. der Wasserbest. Es beruht darauf, daß geschmolzenes Schweineschmalz, welches bei höheren, jedoch unter 100° liegenden Temperaturen mit W. gesättigt worden ist, sich sofort deutlich

trübt, sobald die Temperatur um etwa 2° unter die Sättigungstemperatur sinkt. Ein wasserfreies Schweineschmalz wurde durch 6 Stunden langes Einleiten eines sorgfältig getrockneten CO_2 -Stromes in klar filtriertes, im Glycerinwassertrockenschrank auf $100\text{--}101^{\circ}$ erhitztes Schmalz erhalten; eine Oxydation des Fettes fand nicht statt. Seine völlige Trocknung wird schon nach 4 Stunden erreicht. Dieses Schmalz wurde verwendet, um die Löslichkeit des W. darin bei verschiedenen Temperaturen festzustellen. Bei 96° lösten sich ca. $0,45\%$, und bei 42° , dem mittleren F. des Schweineschmalzes, etwa $0,15\%$ W. Auf Grund der ermittelten Trübungstemperaturen kann man nach dem angegebenen Verf. jeden Wassergehalt im Schweineschmalz, der innerhalb der Grenzen von $0,15\text{--}0,45\%$ liegt, in kurzer Zeit genauer, als nach der bisherigen Methode feststellen. Man verfährt folgendermaßen:

Ein 9 cm langes starkwandiges Reagierglas von 18 ccm Inhalt wird bis zur Höhe von etwa 5,5 cm mit der halbverflüssigten Schmelzprobe beschickt und mit einem durchlochtem Kautschukpfropfen, in dessen Öffnung ein ANSCHÜTZSches Thermometer so eingesetzt wird, daß die Quecksilberkugel ungefähr bis in die Mitte des Fettes eintaucht, verschlossen. Alsdann wird das Fett etwas über den höchstbeobachteten F. des Schmalzes, und zwar auf $50\text{--}52^{\circ}$ erwärmt. Hierbei können sich folgende Erscheinungen zeigen: 1. Das Fett ist bei $50\text{--}52^{\circ}$ klar. Man schüttelt das Gläschen so lange in der Luft, bis sein Inhalt 40° angenommen hat. Tritt hierbei keine Trübung ein, so beträgt der Wassergehalt mehr als $0,15\%$; im anderen Falle liegt er zwischen $0,15\text{--}0,2\%$. — 2. Das auf $50\text{--}52^{\circ}$ erwärmte Fett ist deutlich trübe, die Trübung verschwindet beim allmählichen Erhitzen auf 95° vollständig: Dann rührt die Trübung von anwesendem W. her, dessen Menge $0,2$ bis $0,45\%$ betragen kann. Verschwindet die Trübung, ohne daß geschüttelt wurde, dann bestand sie aus mkr. Wassertropfchen. Makroskopische Wassertropfen können an ihrer Form in dem erhitzten und dadurch von den mkr. Tröpfchen befreiten Fette erkannt werden. Um sie zu l., muß das Fett unter fortwährendem Schütteln bis auf 95° erhitzt werden. — 3. Das bei $50\text{--}52^{\circ}$ trübgeschmolzene Fett wird auch beim Erwärmen bis zu 95° unter Schütteln nicht klar: Das Schmalz enthält dann entweder mehr als $0,45\%$ W. oder neben dem W. noch Reste von Stoffen in sehr feiner Verteilung, welche, wie z. B. CaO , Fullerde etc. bei der Behandlung minderwertigen Schmalzes angewandt werden. Die Best. des W. muß dann nach dem Trockenverf. bei 100° unter Luftabschluß ausgeführt werden.

Für die Feststellung einer Grenze für den höchst zulässigen Wassergehalt im Schweineschmalz darf der Umstand beachtet werden, daß im Großbetrieb Schweineschmalz mit nur $0,2\%$ W. sich ohne Schwierigkeit herstellen läßt. Aus Nützlichkeitsgründen schlägt Vf. vor, Schweineschmalz seines Wassergehaltes wegen erst dann zu beanstanden, wenn seine konstante Trübungstemperatur über 75° liegt, d. h., wenn es mehr als $0,3\%$ W. enthält. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 505—11. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Sanglé-Ferrière und L. Cuniasse, *Einwirkung des Wassers auf die Absinthöle*. Die neueren Arbeiten der Physiologen haben ergeben, daß die Schädlichkeit des Absinths nicht allein durch die große Menge an äth. Ölen, sondern in erster Linie durch die Ggw. von Absinth- und Rainfarnöl, deren Hauptbestandteil das Thujon ist, bedingt wird. Diese beiden Öle machen überdies nur den 5. bis 6. Teil der Absinthöle aus. Um nun den Absinth gänzlich zu verbieten, hat man vorgeschlagen, die Fabrikation u. den Verkauf jeglichen Likörs zu untersagen, welcher zu Genußzwecken Verwendung finden soll und sich beim Vermischen mit einer bestimmten Menge W. mehr oder weniger trübt. Vf. haben daher die Einw. des W. auf die verschiedenen, in der Absinthessenz enthaltenen Öle untersucht u. die

Trübung, welche auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. dest. W. zu einer Lsg. von 3 g des Öles in 1 l 70%igem A. entsteht, mit Hilfe eines Diaphanometers bestimmt. Gefunden wurde für Absinthöl 40,4, für Rainfarnöl 53,0, für Ysopöl u. Corianderöl 34,0, für Fenchelöl 12,0, für Sternanisöl 3,4, für Anisöl 2,2. Diese Werte drücken die Höhe in mm aus, bei welcher die Trübung die feinsten Linien des Diaphanometerschirms nicht mehr erkennen läßt.

Da gerade die beiden schädlichsten Öle die geringste Trübung geben, ist eine gesetzliche Regelung auf Grund der Intensität der Trübung ein Unding. Solange der Absinth nicht völlig verboten ist, hat man den Gesamtgehalt an äth. Ölen zu bestimmen u. auf die Ggw. von Thujon zu prüfen. (J. Pharm. et Chim. [6] 25. 428—30. 1/5.) DÜSTERREHN.

F. Tschaplowitz, *Die Reincalorien als Wertmaße des Kakao*. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von NEUMANN (Arch. f. Hyg. 58. 1; 60. 175; C. 1906. II. 1014; 1907. I. 287. 1144), v. HÜPPE u. v. JUCKENACK (Ztschr. f. Untern. Nahrung u. Genußmittel 10. 41; C. 1905. 712) zeigt Vf., daß die von NEUMANN für die Ausnutzungsgröße der Kakaobutter in % erhaltenen Zahlen, besonders in Ansehung der von LEBBIN, WEISSMANN u. a. ermittelten hohen Ausnutzung, zu niedrig sind. Zutreffende Koeffizienten, wie Calorienzahlen, lassen sich nicht auf dieselben gründen. Es ist aber zu erwarten, daß weitere Untern. die weit höheren Verdaulichkeitszahlen von den Genannten erreichen werden. — Wenn aber der Kakao als diätetisches oder geradezu als Nahrungsmittel bewertet werden soll, liefern uns die Calorienzahlen mit den bisherigen Ausnutzungskoeffizienten berechnet, zutreffendere Vergleichsmaße (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 829—32. 17/5. [5/4.]) PROSKAUER.

Agrikulturrechemie.

M. Dennstedt u. F. Hassler, *Einiges über Ruß- und Rauchplage*. Die Untersuchung von Steinkohlenruß ergab für 10 Proben einen durchschnittlichen Gehalt an Ammoniumsulfat von 12,9% bei einem Minimum von 1,9% u. einem Maximum von 26,2%. Hieraus ergibt sich, daß es nicht richtig ist, aus dem S-Gehalt der Kohle die Schädlichkeit der Abgase zu berechnen, da in diesem Fall das den Pflanzen sehr nützliche Ammonsulfat als schädliches SO_2 angesehen würde. Es wird aber ferner richtiger sein, mehr auf das Vorhandensein von H_2SO_4 als von SO_2 zu achten, denn SO_2 wird in etwas größerer Entfernung von Kohlenesssen kaum noch in der Luft vorhanden sein, während H_2SO_4 durch Regenwasser auf die Pflanzen niedergeschlagen u. beim Schmelzen älteren Schnees diesen in besonders großen Mengen zugeführt wird. In der Luft ist also neben H_2SO_4 auch NH_3 zu bestimmen, woraus sich die unschädliche S. berechnen läßt. In gleicher Weise sind dann diese Bestst. in Schnee durchzuführen, der in abgelegenen Gärten entnommen wurde, damit der Gehalt in gut durchgemischter Luft ermittelt werden kann. Gegebenenfalls müßte ein größerer Gehalt an Nitrit oder Nitrat berücksichtigt werden, da sonst die Zahlen für die freie H_2SO_4 zu niedrig ausfallen würden. (Chem.-Ztg. 31. 550—51. 29/5. Hamburg. Chem. Staats-Lab.) FRANZ.

Alfred Daniel Hall und Conrad Theodore Gimmingham, *Die Reaktion zwischen Ammoniumsalsen und den Bestandteilen des Erdbodens*. Es ist beobachtet worden, daß in einem Boden, der wiederholt mit Ammoniumsalsen gedüngt worden ist, eine saure Rk. auftritt. Die Vff. haben daher die Einw. von Ammoniumsalsen auf die Hauptbestandteile des Bodens nachgeprüft. Lsgg. von verschiedener Stärke n. bis $\frac{1}{100}$ -n, von Ammoniumsulfat, -chlorid oder einem anderen Salz wurden

24 Stunden mit Kieselerte, Ton, Calciumcarbonat und Humus geschüttelt und die Zns. der entstehenden Lsg. bestimmt. Mit Kieselerte findet keine Rk. statt. Mit Ton tritt eine doppelte Zers. ein zwischen dem Ammoniumsals u. den zeolithischen Bestandteilen des Tons, indem Ammonium der Lsg. entzogen u. durch äquivalente Mengen Ca, Mg u. K ersetzt wird. Mit verschiedenen Stärken der Lsgg. kann die

Rk. durch die Formel:
$$\frac{(\text{Der Lsg. entzogene NH}_4\text{-Menge})^3}{\text{In der Lsg. verbleibende NH}_4\text{-Menge}} = K$$
 dargestellt

werden, solange der Ton im Überschuß vorhanden ist. Ist der Ton nicht im Überschuß vorhanden, so kann nur ein bestimmter Betrag an NH_4 aufgenommen werden, gleichgültig, wie die Stärke der Lsg. ist. Es tritt keine saure Rk. auf, u. kein Sals als Ganzes wird adsorbiert. Mit CaCO_3 geht die Rk. nicht weit, u. der Betrag kann durch eine Gleichung ähnlicher Form dargestellt werden. Mit natürlichem Humus verschiedener Herkunft findet ähnliche Rk. statt, wie mit Ton; andere Basen, hauptsächlich Kalk, werden durch Ammonium ersetzt, aber es findet weder Entwicklung saurer Rk., noch Adsorption statt. Die saure Rk., die im Feld beobachtet wird, ist also nicht auf anorganische Ursachen zurückzuführen, sondern ist biologischen Ursprungs. (Proceedings Chem. Soc. 23. 61—62. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 677—87. April. Rothamsted Experiment. Station. Lawes Agricult. Trust.)

POSNER.

Eugenio Bini, *Die Kultur von Tabak in Sala Consilina*. Vf. berichtet über Kulturvers. mit Tabak, nach denen die Mineralbestandteile auf die Brennbarkeit des Tabaks nur ganz geringen Einfluß ausüben. Dasselbe hängt mehr von der geeigneten Umwandlung der organischen Substanzen und ganz besonders der Eiweißstoffe ab. Durch passende Kultur läßt sich außer der Brennbarkeit auch die Güte und die Feinheit des Tabaks verbessern. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 1033—44. 1906. Rom. K. landw. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. F. Becker und A. L. Day, *Die lineare Kraft wachsender Krystalle*. Es wurde die Kraft gemessen, die ein wachsender Krystall parallel einer Fläche ausübt. Der Krystall kam, in Berührung mit der kons. Lsg., zwischen 2 Glasplatten, von denen die eine am Boden des Krystallisationsgefäßes lag, die andere mit einem Kilogrammgewicht belastet war. Aus der Hebung des Gewichts und der Größe der berührenden Fläche wurde die wirkende Kraft berechnet, so bei Kupfersulfat, Ferrocyankalium, Bleinitrat und Alaun. Bei letzterem stört das trichterförmige Wachsen die Messung, doch beträgt die Kraft annähernd viele Pfund auf den Quadratzoll. Es wird noch darauf hingewiesen, daß die Kraft wachsender Krystalle auch geologisch eine Rolle spielen kann. (Proc. of the Washington Academy of Sciences 7. 283—88; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 304. 14/5. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

Ch. R. Van Hise, *Über Metamorphismus*. Vf. teilt die Lithosphäre in eine obere Region des Katamorphismus und eine untere des Anamorphismus. In jener herrschen oben Oxydationsprozesse vor, ferner Carbonatbildung (Verwitterungsstufe, oberhalb des Grundwasserniveaus), unten dagegen Hydratbildung, sowie Verkittung (Verkittungs- oder Zementationsstufe, vom Grundwasserniveau abwärts), es bilden sich im allgemeinen chemisch einfachere aus komplexeren Stoffen, Tendenz zu Volumenvergrößerung, gewöhnlich unter positiver Wärmetönung. In der Region des Anamorphismus herrschen Dehydration, Desoxydation, Silicatbildung, wobei einfachere Stoffe zu komplizierteren zusammentreten, Prozesse, die in der

Regel mit Volumenverminderung und positiver, häufiger mit negativer Wärmetönung verbunden sind. Rkk. mit Tendenz zu positiver Wärmetönung finden hier gewöhnlich nur statt, wenn es unter Volumenverminderung geschehen kann, hier ist der Druck ausschlaggebend, oben die Temperatur. Auch die Erze haben sich nach den die metamorphischen Vorgänge beherrschenden physikalisch-chemischen Gesetzen abgelagert. Die Abscheidung der Erze aus wss. Lsgg. ist nach Vf. der weitaus häufigste Fall. Der größere Teil trifft auf die absteigenden Wässer, die in Betracht kommenden Metalle, vor allem Fe und Mn, stammen aus der Sphäre des Katamorphismus, wobei Lateralsekretion im erweiterten Sinne eine große Rolle spielt. Aus aufsteigenden Wässern allein wurden ausgeschieden Au, Ag, Cu, Sulfide aller wertvollen Metalle und Telluride von Au und Ag. Eine wichtige Klasse bilden die durch kombinierte Wrkg. auf- und absteigender Wässer entstandenen Erzlager (Cu und Zn als Oxyd, Pb, Zn, Cu als Carbonate, Zn, Cu, Ni als Hydro-silicate, Ag als Chlorid, Fe, Zn, Pb, Cu, Ni, Hg, Ag als Sulfide, Au und Ag als Telluride, Au und Ag, untergeordnet Cu, gediegen). Fumarolen und Solfataren bringen im wesentlichen die gleichen Rkk. wie die Verwitterung, nur in kürzerer Zeit wie diese, hervor. In bezug auf alles Weitere, insbesondere wegen der zahlreichen Reaktionsgleichungen und der daraus berechneten Volumenänderungen (Volumen der ursprünglichen Substanz und Volumen des Prod. verhalten sich direkt wie die entsprechenden Molekulargewichte, indirekt wie die D.D.) muß auf das Original verwiesen werden. (Monographs of the U. St. Geol. Surv. 47. 1286 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 305—14. 14/5. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate*. VI. (Fortsetzung von Ztschr. f. Krystallogr. 41. 209; C. 1905. II. 1823.) Aus einer Lsg. von Ferrihydroxyd in sd. H_2SO_4 entsteht *Coquimbüt* nur, wenn gegenüber dem vom normalen Ferrisulfat geforderten ein H_2SO_4 -Überschuß besteht, welcher letzterer zur gleichzeitigen Entstehung von saurem Ferrisulfat Veranlassung gibt. Der Quotient $SO_4 : Fe_2O_3$ muß für die Coquimbütbildung größer als 3 und kleiner als 4 sein. Von den 9 aq sind 7 als Krystall-, 2 als Konstitutionswasser zu deuten. — Ist in einer Lsg. $SO_4 : Fe_2O_3$ genau gleich 1 : 3, so trocknet dieselbe zu einem anscheinend gleichförmigen gelbgrünen Brei ein, der sich weiterhin in *Copiapit* und saures Ferrisulfat spaltet. — *Römerit* (Ztschr. f. Krystallogr. 37. 529; C. 1903. II. 902) entsteht nur, wenn in Ggw. von wenig W. saures Ferrisulfat u. Ferrosulfat aufeinander einwirken. Der Römerit zersetzt sich schon in feuchter Luft in seine Komponenten, dabei scheidet sich der Eisenvitriol infolge seiner geringen Löslichkeit zum Teil in fester Form aus, etwas von dem Ferrosulfat und das Ferrisulfat gehen in Lsg. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 113—29. 14/5. Czernowita.) ETZOLD.

Domenico Lovisato, *Vorkommen von Wolframmineralien in Genua Gurin in dem Gebiete zwischen Nurri und Orroli (Cagliari)*. Vf. beschreibt das V. von *Scheelit*, der die Zus. in %: WO_3 80,42, CaO 19,6, Fe_2O_3 0,07, SiO_2 und MgO Spuren aufwies, wobei das Fehlen von Mo, Ce, Di und La auffällt. Neben *Scheelit* wurden noch beobachtet *Bindheimit*, *Stibin*, *Pyrit*, *Siderit*, *Baryt* und *Meymacit*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 632—38. 21/4.) ROTH-Cöthen.

C. Viola, *Der Albit aus der Nurra (Sardinien)*. Der aus dem Plagioklas von Amphiboldiabas herrührende, in dessen Drusen und Spalten sitzende Albit besteht nach STEINMETZ aus 67,16 SiO_2 , 17,57 Al_2O_3 , 4,52 CaO , 1,07 K_2O , 9,51 Na_2O , woraus Vf. auf die Zus. 88 Ab + 12 Or mit 5 Molekülen $CaSiO_3$ als Verunreinigung schließt. Nach der optischen Unters. ähnelt der Albit nur einem reinen Albit,

nähert sich sogar eher dem Orthoklas als dem Albitoligoklas. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 202—9. 14/5. Parma.) ETZOLD.

S. L. Penfield und F. C. Stanley, *Über die chemische Zusammensetzung des Amphibols*. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 233—60. — C. 1907. I. 751.) ETZOLD.

Emil Böse und Victor v. Vigier, *Über die Anwendung von Ätzkali beim Präparieren von Versteinerungen*. Vff. legten die Fossilien in k. konz. Lsg. von rohem Ätzkali, wuschen nach 24—48 Stdn. mit schwach salzsaurem W. und bedeckten dann — event. wiederholt — die Stellen, an denen noch quarzhaltiger Mergel haftete, mit kleinen Stücken von Ätzkali, bis die Präparation beendet war. Zweischaler ließen sich auf diese Weise leicht öffnen. Ätznatron wirkt weit schwächer infolge der B. von in Alkalien swl. Natriumcarbonat u. Doppelsilicat von Na und Al. Analysen: 1. des die Fossilien einhüllenden Mergels, 2. des von KOH nach 48 Stdn., 3. des von sd. KOH in $\frac{1}{4}$ Stde. und 4. des von NaOH in 48 Stdn. Gelösten.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1.	27,28	6,95	3,28	33,60	1,43
2.	0,50	2,95	0,00	9,99	0,00
3.	19,25	3,14	0,00	0,98	0,00
4.	2,36	3,80	0,00	1,73	0,00.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 305—13. 15/5. Mexiko.)

HAZARD.

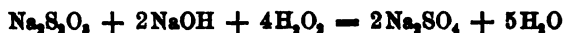
P. de Wilde, *Ursprung des Petroleums und seiner Derivate*. Die kritische Betrachtung (s. das Original) ergibt, daß weder die Theorien vom pflanzlichen, noch die vom tierischen Ursprung des Petroleums wissenschaftlich begründet werden können, daß man also die Möglichkeit mineralischer Entstehung prüfen muß. Die Annahme kosmischer B., welche sich an LAPLACE anlehnt, erscheint nicht phantastisch, wenn man kleine Mengen von KW-stoffen in festen Vulkanprodukten findet und solche auch im Laboratorium darstellen kann, obgleich wir, streng genommen, keine Vorstellung von den Geschehnissen im Erdinnern und von der Beschaffenheit und den Eigenschaften des dort entstehenden Protopetroleums haben. FOUQUÉs Beobachtungen auf der Insel Santorin (1865), SILVESTRIS Unterss. von Ätnalaven (Gaz. chim. ital. 1882. 9), die Funde BRUNS (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 19. 439; C. 1905. II. 649; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 22. 435) beweisen, daß die Natur auf rein mineralischem Wege Petroleum bildet. Demgegenüber kann man nicht mit Recht auf das optisch-aktive Verhalten mancher KW-stoffe hinweisen, da man ja die Eigenschaften des Protopetroleums nicht kennt, und da das in den Vulkanprodukten auf 1100° erhitzte Petroleum jedenfalls optisch-inaktiv ist. Nach alledem muß zugegeben werden, daß die Theorie der mineralischen Entstehung des Petroleums die größte Beachtung verdient. (Moniteur scient. [4] 21. 301—7. Mai.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

O. Mittelbach, *Trockenapparat für die Elementaranalyse*. Durch Unterbringen der U-Röhren in horizontaler Lage zwischen den Waschflaschen wird eine wesentliche Raumersparnis erzielt. Der im Original abgebildete App. wird von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th., hergestellt. (Chem.-Ztg. 31. 551. 29/5. Frankfurt.) FRANZ.

A. Besson, *Zur Untersuchung und Titerstellung des Natriumthiosulfats, sowie*

zur Untersuchung des Schwefelnatriums. Natriumthioesulfat wird in alkal. Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:



quantitativ zu Sulfat oxydiert. Setzt man also zu 10 ccm einer ca. $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und 20 ccm einer Lsg. von H_2O_2 (10 ccm neutrales „Perhydrol“ von MERCK zu 200 ccm verd.) und erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem kochenden Wasserbad, so kann man nach dem Erkalten das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure und Methylorange als Indicator zurücktitrieren und aus dem Verbrauch von ca. 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge den Gehalt der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. berechnen. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlen sind stets niedriger, als die mit Jod oder Dichromat gefundenen, was zum größten Teil auf einen unvermeidlichen Verlust an Jod bei den letzteren Verff. zurückzuführen ist. Ohne Zusatz von Alkali verläuft die Oxydation des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit H_2O_2 unvollständig u. ungleichmäßig, da stets S ausgeschieden wird. Enthalten technische Thioesulfate freies Alkali (Na_2CO_3), so muß dieses vor der Oxydation bestimmt und nachher von dem Säureverbrauch abgezogen werden. Sulfit und Sulfid werden jodometrisch mitbestimmt, nicht aber bei der „Perhydrolmethode“.

Ist $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in nicht ausgekochtem W. gel. worden, so wird der sich gewöhnlich abscheidende S bei der Oxydation wieder gel. und mitbestimmt; demnach müssen die mit H_2O_2 einzustellenden $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Legg. vollkommen klar sein. Die Umsetzung zwischen S u. H_2O_2 verläuft ebenfalls quantitativ nach der Gleichung: $\text{S} + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Titriert man nun eine Lsg. von Schwefelnatrium mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag., dann den abgeschiedenen S durch Best. des bei der Oxydation mit H_2O_2 nicht verbrauchten NaOH und ferner in einer zweiten Portion der Na_2S -Lsg. den Gehalt alkalimetrisch, so erhält man sehr nahe beieinanderliegende Werte, deren Differenzen durch die Ggw. von Sulfit und Soda erklärlich werden. Da bei der Oxydation von Na_2S durch H_2O_2 das zugefügte Alkali unverändert bleibt, so ist durch einen Mehrverbrauch an Säure beim Zurücktitrieren des Alkalis der Sodagehalt des Na_2S bestimmt; die Menge des vorhandenen Sulfits ergibt sich aber aus der bei der jodometrischen Best. des Na_2S entstehenden freien Säure: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$, bei deren Berechnung der nach der Perhydrolmethode gefundene Sodagehalt zu berücksichtigen ist. Das Sulfit kann auch nach Fällung des Sulfids mit CdCO_3 oder ZnSO_4 direkt jodometrisch bestimmt werden. Um schließlich aus der alkalimetrischen Best. das Na_2S zu berechnen, muß beachtet werden, daß die für Sulfit verbrauchte Säure nur die Hälfte des Na in demselben angibt, u. daß ferner der Sodawert abzusiehen ist. Bei den alkali- und acidimetrischen Bestst. dürfen natürlich nur neutrale Indicatoren angewendet werden. (Collegium 1907. 193—198. 25/5. [15/5.] Worms a. Rh. Chem. Lab. der Lederwerke DOERR u. REINHART.)

FRANZ

Ernst Deussen, Über einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure. Sulfate lassen sich auch neben Fluoriden zu Sulfiden reduzieren, doch beeinträchtigt, wie Vf. zeigt, die Ggw. von Fluor die Rk. Zum qualitativen Nachweis von Schwefelsäure in Flußsäure dampft man dieselbe mit wenig NaHCO_3 in einer Platinschale bei 100° zur Trockne, vermischt den Rückstand mit S-freier trockener Soda, wickelt es mit verzupftem Filtrierpapier gemischt in ein kleines Stückchen Filtrierpapier und verbrennt alles in einer Platin- oder Eisendrahtspirale in der Reduktionsflamme einer Lignoïn-Lötrohrlampe. Das Filtrat der mit k. W. ausgelaugten Schmelze gibt man zu einer verdünnten mit Essigsäure angesäuerten Bleiacetatlag.; bei Ggw. von Sulfiden entsteht eine mehr oder minder starke Braunfärbung. Zur quantitativen Prüfung vergleicht man die ebenso

ausgeführte Probe mit einer solchen von bekanntem Sulfatgehalt, nur ist es erforderlich, daß der Fluorgehalt der Vergleichsprobe annähernd derselbe ist, weil bei größerem F-Gehalt die Färbung der Bleiacetatlg. beeinträchtigt wird. Aus diesem Grunde darf für die Probe nur sehr wenig Substanz verwendet werden. Nach diesem Verf. gelang es Vf., in reinster Flußsäure von KAHLBAUM noch 0,001% SO_4 und in reinem Natriumbifluorid von MERCK 1% SO_4 nachzuweisen. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 320—23. Mai. Leipz. Inst. v. E. BECKMANN. Lab. für angew. Chemie der Univ.) DITTRICH.

A. Komarowski, *Zur volumetrischen Bestimmung beliebiger Mengen Schwefelsäure in natürlichen Wässern.* Das von WINKLER (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 465; C. 1901. II. 707) angegebene colorimetrische Verf. gibt bei größerem Schwefelsäuregehalt ganz ungenaue Resultate. Vf. greift deshalb auf das volumetrische Verf. von ANDREWS, der Grundlage der WINKLERSchen Methode, zurück und modifiziert es der WINKLERSchen Kritik entsprechend. Zur Ausführung desselben sind erforderlich: Reines Bariumchromat, frei von l. Chromaten u. Bariumsalsen u. BaCO_3 (dargestellen nach WINKLER); eine Lsg. von Thiosulfat (1 ccm = 1 mg SO_2) nach TREADWELL (Kurses Lehrbuch der alkal. Chemie II. S. 447. 2. Aufl.) hergestellt; eine Lsg. von 1,839 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 l W. zur Titerstellung des Thiosulfats; verd. HCl und verd. NH_3 . Zu 200 ccm des zu untersuchenden W. fügt man 1 ccm verd. HCl und 0,2—0,5 g BaCrO_4 ; nach 5 Minuten langem gelinden Kochen und Wiederabkühlen wird bis zur schwach alkal. Rk. mit NH_3 versetzt und filtriert. 100 ccm des Filtrates werden mit überschüssigem KJ und 5 ccm konz. HCl versetzt u. nach 20 Min. mit Thiosulfat titriert; zur Korrektur der geringen Löslichkeit des BaCrO_4 in 100 ccm W. sind 0,3 ccm von der Zahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlg. abzuziehen. Durch Multiplikation dieser Zahl mit 10 findet man die mg SO_2 im l. Das Verf. gibt genaue Resultate. — Kürzlich hat BRUNS (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 573; C. 1906. II. 1522) ein sehr ähnliches Verf. ausgearbeitet, das aber bei größeren Mengen von H_2SO_4 nicht sehr zuverlässig zu sein scheint; seine Herst. des geschwemmten BaCrO_4 ist sehr empfehlenswert. (Chem.-Ztg. 31. 498—99. 15/5. Odessa. Chem. Zentrallab. des Finanzministeriums.) FRANZ.

E. Riegler, *Eine neue Bestimmungsmethode der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden.* Jodide, nicht aber Chloride und Bromide, werden in alkalischer Lsg. durch Permanganat zu Jodaten oxydiert:



und diese machen, wie Vf. früher (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 413; C. 1902. II. 960) gezeigt hat, aus Hydrazinsulfat Stickstoff frei:



letzterer wird gemessen; 1 mg N entspricht 3,94 mg KJ oder 3,01 mg J. Die Best. geschieht entweder in dem vom Vf. (Ztschr. für anal. Ch. 41. 675; C. 1903. I. 249) beschriebenen App., oder auch im KNOP-WAGNERSchen Azotometer. Zur Ausführung der Methode erhitzt man 40 ccm einer Lsg., welche nicht mehr als 0,2 g KJ enthalten darf, über freier Flamme zum Sieden, gibt so lange Permanganatkrystalle hinzu, bis die Lsg. auch nach 1—2 Minuten Kochens intensiv rot bleibt, nimmt vom Feuer, reduziert den Permanganatüberschuß durch eine Messerspitze Traubenzucker und filtriert vom Braunstein in ein 150 ccm Kölbchen, wobei das Filtrat nicht mehr als 60 ccm betragen darf. Das Filtrat säuert man mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 stark an und entfernt durch mehrmaliges Schütteln, indem man jedesmal dabei das Kölbchen mit einem Gummistopfen fest verschließt, die Kohlensäure.

Die so oxydierte Fl. gibt man zu etwa 0,5 g Hydrasinsulfat, welche sich in einem der angegebenen App. befinden, und ermittelt das entwickelte Stickstoffvolumen; dasselbe wird in das entsprechende Gewicht umgerechnet u. daraus durch Multiplikation mit 3,94 bzw. 3,01 die entsprechende Menge KJ, bzw. J erhalten. Nach dieser Methode ausgeführte Analysen gaben sehr gute Resultate. Zu verdünnte Lsgg. sind vorher zu konzentrieren, daß 40 ccm wenigstens 0,025 g KJ enthalten; Nitrite sind nach der Oxydation mit KMnO_4 in der angesäuerten Lsg. durch Kochen mit wenig Harnstoff zu zerstören. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 315—18. Mai.)

DITTRICH.

B. P. Caldwell, *Der Nachweis von Arsen in Wismutpräparaten* ist dadurch erschwert, daß auch reines Bi einen schwarzen Beschlag auf Porzellan liefert. Oxydation mit HNO_3 und Ausfällen der gebildeten S. mit AgNO_3 bringt keine Entscheidung darüber, ob As oder Bi vorliegt. Während aber Ag-Arseniat durch Ammoniak leicht gelöst wird, löst sich der rotbraune Flecken, wie man ihn mit Bi erhält, nicht auf. Will man ganz sicher gehen, so löst man den auf dem Porzellan erhaltenen schwarzen Beschlag in HNO_3 auf, verdampft mit HCl u. füllt die salzsaure Lsg. mit H_2S aus. Ein schwarzer Nd. zeigt Bi, ein gelber As an. (Amer. Journ. Pharm. 79. 201—3. Mai. Tulane Univ. of Louisiana. New Orleans La.)

LEIMBACH.

F. Foerster u. J. Wolf, *Über die quantitative Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlösungen*. HENZ hat gefunden (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 1; C. 1903. II. 1257), daß die aus Sulfosalzslgg. niedergeschlagenen Mengen von elektrolytischem Antimon stets etwas schwerer sind als sie theoretisch sein sollten. Andererseits hatte FISCHER (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 363; C. 1905. I. 285) angegeben, daß wiederholte Elektroanalysen von Sulfosalzslgg. des Antimons bei Ggw. von Reduktionsmitteln übereinstimmende Niederschläge ergeben. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß das elektrolytisch abgeschiedene Antimon nicht reines Metall ist, sondern noch irgend welche Einschlüsse von Oxyd oder anderen Verbb. enthält. Zur Prüfung wurde elektrolytisch hergestelltes Antimon im Wasserstoffstrom geglüht. Das hierbei entstehende W. wurde im Chlorcalciumrohr gewogen, der entweichende Schwefelwasserstoff in alkal. H_2O_2 -Lsg. aufgefangen u. als BaSO_4 bestimmt. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß das elektrolytisch abgeschiedene Atimon stets etwa 1% O_2 u. 0,1% S enthält. Bestimmt man die Stromausbeute an Antimon nach dem FARADAYSchen Gesetz, so erhält man dementsprechend stets mehr als 100%, aber nur, wenn man den Luftsauerstoff ausschließt. Andernfalls erhält man nur 90%, da ein Teil des Stromes offenbar zur Reduktion von Oxydationsprodd. benutzt wird. Das elektrolytisch gefällte Antimon stellt offenbar eine feste Lsg. von Oxyd und Sulfid im Metall dar. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 205—10. 10/5. [16/4.] Dresden. Lab. f. Elektroch. u. Phys. Chem. d. Techn. Hochschule.)

SAGKUR.

Hugo Hermann, *Über den qualitativen Nachweis kolloidaler Kieselsäure*. Caesiumsalze fallen selbst in mineral-saurer Lsg. Wolframate vollständig, die Fällung wird jedoch bei Ggw. von Natriumacetat und Essigsäure verhindert, dagegen entsteht unter gleichen Bedingungen in Silicowolframatlg. ein Nd. von Caesium-silicoduo-desi-wolframat. Vf. versetzt 10 ccm einer 5%igen Na-Parawolframatlg. sowie 10 ccm einer 0,1%igen Kaliumsilicowolframatlg. mit je einem ccm einer Lsg. von 15 g krystall. Na-Acet. 35 g W. u. 5 g 98%iger Essigsäure und erhält im ersteren Falle auf Zugabe von 3 Tropfen einer 5%igen CsCl_4 -Lsg. keine Fällung, im zweiten Falle einen sehr deutlichen fein krystallinischen Nd. Es soll untersucht werden, ob sich diese Rk. auch für quantitative Best. eignet. (Ztschr. f. anal. Ch.

46. 318—20. Mai. Wien. Lab. für chem. Technologie anorg. Stoffe an der K. K. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

A. Lidow, *Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs*. Wie bekannt, existierte bisher keine spezielle Methode zur qualitativen Best. des Wasserstoffs in seinen Verbb. Der gewöhnliche Fehler bei der quantitativen Best. des H nach der bekannten Methode beträgt $+0,3\%$. — Der Vf. schlägt eine bedeutend einfachere und dabei direkte Bestimmungsmethode des H vor; das Prinzip derselben besteht darin, daß man das Analysenobjekt mit Magnesiumpulver glüht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die zu untersuchende Substanz anorganischer oder organischer Natur ist, ob sie im fl., festen oder gasförmigen Zustand vorkommt. In der Meistzahl der Fälle wird der H quantitativ ausgeschieden.

Die Vers. des Vf. wurden in Probirröhrchen aus schwerschmelzbarem Glas von 12—13 cm Länge u. 0,7—0,8 cm Durchmesser ausgeführt. Zur Analyse nahm er 50—100 mg Substanz und mischte sie sorgfältig mit 0,8—1 g im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Mg (nur derartig präpariertes Metallpulver konnte, der anhaftenden Feuchtigkeit wegen, Verwendung finden), füllte alles in die ausgeglühte Röhre und bedeckte schließlich in einer 2—3 cm hohen Schicht mit Magnesiumpulver; das Ganze verschloß er mit einer dünnen Spirale aus Aluminiumband. Das Röhren verbindet man luftdicht mit einem LUNGE'schen Volumenometer. Zur Ausführung der Analyse wird zuerst die obere Schicht des Röhrens geglüht und alsdann erst, allmählich fortschreitend, die untere. Enthält die Analysesubstanz größere Mengen von Sauerstoff, so ist natürlich die Menge des Mg entsprechend zu vergrößern.

Im ganzen sind 40 Bestimmungen, sowohl an Substanz anorganischer (NH_4Cl , NaHCO_3 , Alaun, H_2BO_3 , MORSE'sches Salz), als auch organischer Natur (NH_4CNS , Hydrazinsulfat, Paraformaldehyd, Rohrzucker, Palmitinsäure, o-Toluidin etc.) ausgeführt worden. 13 Bestimmungen an anorganischen Verbb. gaben im Mittel einen Fehler von $+0,26\%$; die Grenzen betragen 0,88 und $0,01\%$. — Der mittlere Fehler aus 30 Wasserstoffbestimmungen an organischen Substanzen betrug $0,54\%$. Schließt man hiervon die Resultate aus, welche für die Fettsäuren von hohem Molekulargewicht, für Amidoderivate der Fettreihe und Alkaloide (für diese Substanzen ist die Methode in der vorliegenden einfachen Form nicht verwendbar), erhalten wurden, so vermindert sich der durchschnittliche Fehler auf $+0,24\%$; die Grenzen betragen 0,69 und $0,03\%$. Die Methode ist durch die Leichtigkeit u. Einfachheit der Ausführung vorteilhaft ausgezeichnet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 195 bis 208. 2/6. Charkow.) LUTZ.

A. Lidow, *Zur Methodik der volumetrischen Wasserstoffbestimmung*. Zu der Methode, welche in der vorst. Abhandlung geschildert worden ist, wäre zu bemerken, daß sie einen nicht bedeutenden, aber doch recht veränderlichen Fehler enthält. Beim Glühen des Röhrens vereinigt sich ein Teil der in ihm befindlichen Luft mit dem metallischen Mg, wodurch natürlich das resultierende Wasserstoffvolumen eine Veränderung erfährt. Um diesen Fehler zu vermeiden, evakuiert man das Röhren vor der Operation, füllt es alsdann mit reinem trockenen Wasserstoff und beginnt alsdann erst mit dem Glühen.

Gleichzeitig mit dem H kann man aus derselben Analysenprobe auch Schwefel, Halogene und Stickstoff bestimmen. — Zur S-Best. wird das Röhren nach dem Glühen zerschlagen, das Ganze schüttet man unter Eiskühlung in einen Kolben mit W. und oxydiert mit $\text{Br} + \text{HCl}$. Hierauf filtriert man, entfernt den Bromüberschuß durch Kochen und bestimmt die H_2SO_4 auf üblichem Wege als BaSO_4 . Die Resultate sind gut. — Zur Halogenbest. löst man die mit Mg geglühte

Probe unter sorgfältiger Kühlung in verd. HNO_3 , filtriert und fällt mit AgNO_3 . — Die genaue Best. des vom Mg fixierten N nach der KJELDAHL'schen Methode bereitet einige Schwierigkeiten. Deshalb verfährt man besser in folgender Weise: Der Röhreninhalt wird nach dem Glühen in einem möglichst geringen Überschuß von verd. H_2SO_4 gelöst; hierauf filtriert man, füllt auf 200 ccm auf u. nimmt einen entsprechenden Teil zur N-Best. mittels unterbromigsauren Natriums (Bromlauge). Man verwendet mit Vorteil das LUNGE'sche Nitrometer zu dieser Best.

Bei der Wasserstoffbest. in leichtflüchtigen Substanzen benutzt man zum Abwägen die üblichen Glaskügelchen mit einer dünnen Capillare. Das Kügelchen wird in die Zersetzungsröhre mit der Spitze nach vorn gebracht. Man nimmt in diesem Falle längere Röhren (20 cm) und füllt sie bis zu $\frac{1}{2}$ mit Mg-Pulver; es versteht sich von selbst, daß man zuerst die vordere Schicht des Pulvers erhitzt u. erst hierauf allmählich den Teil des Röhrchens, in welchem sich das Analysenobjekt befindet.

Besondere von M. KUSNEZOW ausgeführte Verss. haben gezeigt, daß man für die Zers. von KW-stoffen mit Vorteil *Aluminiumpulver* verwendet; die Zers. ist vollständig, u. die Röhre wird nicht durch ausgeschleudertes Si geschwärzt; wie bei Verwendung von Mg zum Erhitzen der gefüllten Röhren verwendet man mit Vorteil eine elektrische Heizvorrichtung; die leichtverständliche Einrichtung der Apparatur ist aus einer im Original befindlichen Zeichnung zu ersehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 208—11. 2/6. Charkow.) LUTZ.

H. Neubauer, *Zur Bestimmung des Kalis in Kaliumsalsen und Mischungen nach der modifizierten Finknerschen Methode*. Vf. kann den Verbesserungsvorschlägen von KLING und ENGELS (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 315; C. 1907. I. 360) nicht in allen Punkten beistimmen. Ein *Waschen des Leuchtgases* ist nicht nötig, die von ihm eingeschaltete Waschflasche dient nur zur Kontrolle der Stärke des Gasstromes; es genügt jedoch auch ohne Verwendung einer Waschflasche, die Flammen auf 2 cm Höhe einzustellen, den Schlauch einen Augenblick zusammensukneifen und dann einzuleiten. — Beim *Erhitzen des Kaliumplatinchlorids* genügt es, den Tiegel *nur ganz schwach* zu erhitzen; bei sofortigem starken Erhitzen wird leicht unverändertes Kaliumplatinchlorid von gesintertem oder geschmolzenem Kaliumchlorid eingeschlossen. — Die *Behandlung des Tiegels* mit dem auf dem Platinschwammfilter gesammelten u. reduzierten Nd. mit warmer starker HNO_3 ist dagegen sehr zweckmäßig. — Zur *Reinigung schlecht filtrierender* Tiegel empfiehlt Vf. Aufschmelzen mit trockener Soda, Auskochen mit verd. HNO_3 u. h. W. — Zur *Kalibest.* bei Ggw. von Phosphaten und NH_4 -Salzen, also in *gemischten Düngemitteln*, ist es besser, den wss. Auszug mit Kalkmilch statt mit NH_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zu versetzen und den Überschuß davon durch Oxalsäure zu entfernen, da Kalkmilch das Glas nur wenig angreift und die Phosphorsäure vollständiger ausfällt als Ammoniumcarbonat.

Zur *Kalibest.* in *Mischdüngern* hält Vf. folgendes Verf. für das empfehlenswerteste: 10 g Substanz werden im 500 ccm-Kolben mit 300 ccm W. $\frac{1}{2}$ St. gekocht, mit verd. Kalkmilch unter Zusatz von 1 Tl. Phenolphthalein eben alkalisch gemacht und nach einigen Minuten so viel Oxalsäure (zweckmäßig $\frac{1}{2}$ -n.) zugefügt, bis die Fl. entfärbt ist. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Mischen und Filtrieren werden vom Filtrat 25 ccm = 0,5 g Substanz in kleiner Platinschale abgedampft und die Schale zur Verjagung der NH_4 -Salze erhitzt. Der mit W. unter Zusatz von wenig HCl aufgenommene Rückstand wird von SiO_2 und Gipsflocken durch Filtrieren befreit, das Filtrat mit Platinchlorid eingedampft und in gewöhnlicher Weise weiter behandelt. Nach Reduktion des Platins braucht man den Tiegel zur Lösung der geringen Menge Gips nur mit etwa 10%iger NH_3 zu be-

handeln, um vollkommen reines Platin zu erhalten. — Bei Anwendung von nur 9,622 g statt 10 g Substanz entspricht die Anzahl der gewogenen eg Pt dem $\frac{1}{10}$ ischen Kaligehalt der Substanz. (Ztschr. f. anal. Chem. 46. 311—14. Mai. Bonn. Landw. Versuchstation.)

DITTRICH.

H. Pellet, *Über die Calcination der Bariumsulfatniederschläge und das Trocknen der Niederschläge vor der Calcination*. Vf. bestätigt das Ergebnis der Unters. DE KONINCKs (C. 1907. I. 1458) und fügt hinzu, daß man auch sehr viel Zeit sparen kann, ohne die Genauigkeit der Analyse zu beeinträchtigen, wenn man das Filter naß versacht. Schließlich aber macht er noch darauf aufmerksam, wie unnötig viel Zeit man auf Feuchtigkeitsbest. zu verwenden pflegt. 5 g Zucker z. B. geben ihre ca. 0,05 g Feuchtigkeit schon in höchstens 15 Minuten ab, während man sie meistens 2—3 Stunden erwärmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 186—88. 15/5.)

LEIMBACH.

Ragnvald Störon, *Über die Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe*. Vf. sucht die nicht leichten und zeitraubenden basischen Fällungen von Eisen zur Trennung von den anderen Metallen der Eisengruppe, namentlich von Ni, Co und Mn, in verschiedener Weise zu umgehen. 1. Einmal behandelte er, ähnlich wie es HEIDENREICH (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 15; C. 1901. I. 857) getan, Fe-haltige und Fe-freie Ni- und Co-Lsgg. mit metallischem Aluminium, ohne daß Ni und Co vollständig reduziert wurden, viel eher wurde dabei sogar auch metallisches Fe erhalten. 2. Gemische von Eisen- und Manganverbb. wurden im Platintiegel mit Pottasche (+ Soda) geschmolzen, das gebildete Eisenoxyd und KMnO_4 durch warme, mit CO , gesättigte 25%ige Kalilauge getrennt und rasch filtriert; nur bei geringem Mn-Gehalt (etwa 2,5%) werden gute Resultate erhalten. 3. Bei Versuchen die Sulfate durch Erhitzen zu spalten, zeigte es sich, daß sich zwar Ni-Sulfat schwerer als Cu- und Fe-Sulfat spalten läßt, daß jedoch diese Rk. nicht zu quantitativen Trennungen zu verwenden ist. Ist dagegen nur Fe-Sulfat zugegen, so läßt es sich durch Erhitzen auf etwa 600° vollständig in Fe_2O_3 u. SO_2 zerlegen, während NiSO_4 nur entwässert wird und durch Ausziehen mit Ammoniak quantitativ ausgesogen werden kann; beim Eisenniederschlag wurden nur Spuren von Ni u. beim Ni nur Spuren Fe gefunden. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 299—307. Mai.)

DITTRICH.

Fernand Repiton, *Titrimetrische Zinkbestimmung*. Zur Best. des Zinks fällt man dasselbe, nachdem andere Metalle entfernt sind, in ammoniakalischer Lsg. durch Natriumsulfid; die Erkennung eines Überschusses an letzteren ist schwierig und es sind verschiedene Methoden dafür angegeben worden. Vf. empfiehlt für diesen Zweck, den Überschuß an Natriumsulfid durch $\frac{1}{10}$ n. Jodlsg. zurückzutitrieren, welche gleichzeitig gegen die immer frisch bereitete Sulfidlsg. eingestellt ist, jedoch ohne Anwendung von Stärke, weil die Jodstärke mit dem ausgefällten ZnS sich versetzt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 183—86. 15/5.)

DITTRICH.

Hermann Grossmann und Bernhard Schück, *Eine neue Bestimmungsmethode des Nickels und ihre Anwendung in der Analyse zur Trennung des Nickels vom Kobalt und Zink*. Bei der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3356; C. 1906. II. 1585. 1873) beschriebenen Nickelrk. ist die Abscheidung des Nickeldicyandiamids praktisch vollständig, sodaß Ni in dieser Form quantitativ niedergeschlagen werden kann. Zu diesem Zweck setzt man zu einer konz. Ni-Salzlsg. die 4—5-fache Menge festen oder besser gel. Dicyandiamidsulfats (Nickelreagens GROSSMANN), einige cem NH_4Cl -Lsg. und viel überschüssiges NH_3 . Die entstehende blaue Lsg. wird dann unter Umrühren mit wenig überschüssiger 10%ig. KOH versetzt, worauf aus der klaren, gelb gewordenen Fl. der krystallinische Nd. auszufallen beginnt. Da

13*

größere Mengen NH_4 -Salz den Nd. lösen, sind dieselben zu vermeiden. Zur völligen Abscheidung des Nd. läßt man über Nacht k. stehen, filtriert dann und wäscht mit NH_4 -haltigem W. aus. Nach dem Trocknen wird das Filter verascht und der Nd. im Tiegel vorsichtig geglüht; der Rückstand kann durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 und einigen Tropfen rauchender HNO_3 in wägbares NiSO_4 übergeführt werden, oder nach dem Auflösen in SS. elektrolytisch als Metall bestimmt werden.

Soll das Verf. zur quantitativen Trennung des Nickels vom Kobalt angewendet werden, so muß Co als Kobaltverb. vorliegen. Man arbeitet wie folgt: Zur Lsg. der beiden Salze gibt man einige Tropfen NH_4Cl -Lsg. und NH_3 bis zur Lsg. eines etwaigen Nd.; dann fügt man überschüssiges NH_3 u. einige ccm reinen 10%ig. H_2O hinzu oder leitet einigen kräftigen O-Strom ein, wodurch das Co in ca. $\frac{1}{2}$ Std. vollständig oxydiert wird. Die Fällung des Ni erfolgt dann wie oben. Aus dem Filtrat kann Co elektrolytisch oder durch H_2S gefällt werden; das Sulfid kann als Sulfat zur Wägung gebracht werden. Da die Methode bequem durchzuführen ist, eignet sie sich auch zum Nachweis von Ni und Co im Gange der qualitativen Analyse: Die beiden Sulfide werden in Königswasser gel., die Lsg. wird fast zur Trockne eingedampft und wie oben behandelt. Bei der in gleicher Weise zu bewirkenden Trennung des Ni von Zn bleibt letzteres als Zinkat in Lsg. und wird aus dem Filtrat als ZnS gefällt. Die Trennung des Ni von Fe ist nach diesem Verf. nicht möglich, da das durch NH_3 gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ stets etwas Ni in den Nd. mitnimmt; ebenso verhält sich $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Resultate der Beleganalysen zeigen vielfach gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. (Chem.-Ztg. 31. 535—37. 25/5.)

FRANZ.

B. Marcille, *Jodzahl des Olivenöls; Abweichungen bei tunesischen Ölen*. Vf. fand bei Ölen, welche er aus tunesischen Oliven selbst gepreßt hatte, nach der Methode von VIJS Jodzahlen, deren Maxima beim Öl selbst zwischen 92 u. 95,5 u. bei den flüssigen SS. zwischen 106,5—109 lagen; diese Zahlen sind höher als die üblichen Grenzzahlen und müssen bei Beurteilung von Olivenöl berücksichtigt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 188—91. 15/5. Tunis. Lab. der Ackerbaudirektion.)

DITTRICH.

B. Sjollesma, *Feuchtigkeitsbestimmung auf direktem Weg*. Die Mitteilung VAN DER LAANS über eine Methode der Wasserbest. in Nahrungsmitteln veranlaßte den Vf., auf eine ähnliche Methode zurückzukommen, die er an allerdings schlecht zugänglichem Orte bereits 1902 beschrieben hat. Er destilliert 40—50 g Nahrungsmittel mit 200—250 ccm Xylol aus einem kupfernen Literkolben und leitet die Dämpfe durch eine Röhre von 3—4 mm Durchmesser auf den Grund einer oben weiten, unten engen und kalibrierten Vorlage mit doppeldurchbohrtem Kork, durch den außer dem Zuleitungsrohr auch ein aufrechtes Ableitungsrohr geführt ist. In die Vorlage bringt er schon vor der Dest. 2 ccm W. und leitet die Dest. so, daß sie ungefähr 15 Minuten dauert. Dann erübrigt sich auch die Verwendung eines Rückflußkühlers an Stelle des Ableitungsrohrs. Die Resultate dieser Methode stimmten sehr befriedigend mit denen der gewöhnlichen Methode überein. (Chemisch Weekblad 4. 343—47. 25/5. Groningen. Rijkslandbonwproefstation.)

LEIMBACH.

F. H. Van der Laan, *Noch einmal die Destillationsmethode*. Vf. kann die von SJOLLEMA (s. vorst. Ref.) mitgeteilte Methode der Wasserbest. in Nahrungsmitteln nicht empfehlen, weil Xyloltropfen in der Wasserschicht und Wassertropfen in der Xylolschicht hängen bleiben, worauf schon SJOLLEMA selbst aufmerksam macht, ferner aber auch, weil bei der niederen Temperatur des sd. Xylols nicht immer alles W. aus dem zur Unters. stehenden Material herausgeht. So lieferte z. B.

Mais nur 11,0%, statt 13,2%, W., Apfelsinen 76,5%, statt 85,1%. (Chemisch Weekblad 4. 359—60. 1/6. [Mai.] Haarlem. Lab. des Kolonial-Museums.) LEIMBACH.

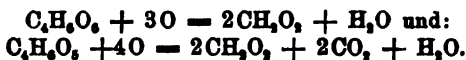
Alfred C. Chapman u. Percy Whitteridge, *Eine neue Methode für die Bestimmung der Weinsäure*. Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des *Wismut-tartrates* in verd. Essigsäure. Zur Ausführung desselben wird eine ca. 0,1 g Weinsäure entsprechende Substanzmenge abgewogen und in ca. 40 cem W. aufgelöst. Die Lsg. wird dann entweder mit KOH oder Essigsäure neutralisiert u. zum Kochen erhitzt. Nun fügt man 15 cem der Wismutlsg. (30 g kryst. Wismutnitrat in 20 cem Eg., auf 300 cem verd.) hinzu, rührt einige Minuten lang kräftig um, filtriert, wäscht h. aus, löst den Nd. in 20 cem h. 10%ig. H_2SO_4 u. wäscht das Filter mit weiteren 30 cem der S. aus. Die schwefelsaure Lsg. wird dann mit wenig überschüssigem Permanganat versetzt, das mit Oxalsäure zurücktitriert wird. Verwendet man eine 1%ige $KMnO_4$ -Lsg., dann sind 14 cem derselben 0,1 g Weinsäure äquivalent. Das Verf. gibt gute Resultate. Citronensäure, Oxalsäure und Äpfelsäure werden bei diesem Verf. mitbestimmt; Bernsteinsäure wird zwar gefällt, aber nicht oxydiert. Zur Best. der Weinsäure in Weinen ist das Verfahren unbrauchbar, da Tannin u. andere Stoffe mitbestimmt werden; Rohrzucker, Traubenzucker u. Fruchtzucker haben keinen Einfluß auf das Resultat. (The Analyst 33. 163—66. Mai. [10/4*].)

FRANZ.

A. W. J. Macfadden, *Untersuchung über Blei und Arsen in Weinsäure nebst Bemerkungen über die Anwesenheit dieser Verunreinigungen in Citronensäure und Weinstein*. Mit Rücksicht auf die Verwendung, welche Weinsäure, Citronensäure und Weinstein als Nahrungsmittel oder Drogen finden, sind anerkannte Vorschriften über nicht einwandfreie Verunreinigungen derselben erforderlich. In diese Waren kommen bei ihrer Gewinnung Arsen und Blei. Nun sind aber die Anforderungen der britischen Pharmakopöe (1885 u. 1898) zum Nachweis des Bleies und Arsens in Weinsäure oder Citronensäure ungeeignet, so daß sich ein Bedürfnis nach einer numerischen Begrenzung der zulässigen Mengen für die Handels- u. Untersuchungspraxis herausgestellt hat. Eine solche ist bereits für den Weinstein durch ein freies Übereinkommen geschaffen worden, nach welchem die Maximalwerte 0,002% für Blei und 0,00014% für Arsen sind. Dementsprechend sollten auch für die beiden Säuren diese Zahlen als obere Grenze anerkannt werden, da nach der Art, wie diese als Nahrungsmittel verbraucht werden, eine Schädigung durch die geringen Verunreinigungen nicht zu befürchten ist. (The Analyst 33. 189—94. Mai.)

FRANZ.

Mestrezat, *Oxydation der Wein- und Äpfelsäure; ihre Bestimmung durch Permanganat*. Permanganat oxydiert in saurer Lsg. Wein- und Äpfelsäure unter B. von Ameisen- und Kohlensäure:



Die Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung beider Säuren benutzt werden. Man läßt zu Proben von 0,10—15 g Wein- oder Äpfelsäure, welche in 10 cem verdünnter H_2SO_4 (1 : 5 Vol.) und ca. 50 cem W. gelöst und fast zum Sieden erhitzt sind, $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. (6,323 g im l) in Mengen von je 1 bis 2 cem fließen, bis bei öfterem Erhitzen auf 95° Ausscheidung von braunen Manganoxydflöckchen erfolgt, während die Fl. klar bleibt und violett gefärbt ist; nun fügt man 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure (12,606 g im l) hinzu und titriert mit Permanganat die nicht zur Oxydation des Mangans verbrauchte Oxalsäure zuerst. Zieht man von dem Gesamtvolumen Permanganat die für die Oxydation der Oxalsäure verbrauchte Menge ab, so erhält man die für die Oxydation der angewandten SS. erforderlichen

ccm. Dabei wird auch ein geringer Teil Ameisensäure verbrannt und 1 l $\frac{1}{2}$ -n. Permanganat oxydiert 4,37 g Weinsäure oder 3,042 g Äpfelsäure. Arbeitet man aber in alkal. Lsg., so wird auch die Ameisensäure vollständig oxydiert:



Die Gleichungen lauten also für Weinsäure: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{O} = 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ und für Äpfelsäure: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 6\text{O} = 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man arbeitet zunächst wie vorher in saurer Lsg., bis die Fl. eben violett ist und macht dann durch Zugabe von wasserfreier reiner Soda alkalisch, erhitzt zum Kochen, gibt weiter Permanganat bis zur Violettfärbung hinzu, säuert mit 10 ccm verd. H_2SO_4 an, zerstört die Manganoxyde mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure und titriert mit Permanganat zurück. Nach Vers. des Vf. genügt 1 l $\frac{1}{2}$ -n. Permanganat zur Oxydation von 3,06 g Weinsäure bzw. 2,35 g Äpfelsäure. Diese Zahlen sind etwas niedriger, als der Theorie entspricht, da bei der Verbrennung auch etwas Aldehyd gebildet wird, welcher sich infolge seiner Flüchtigkeit der Oxydation leicht entzieht, während ein anderer Teil (etwa $\frac{1}{2}$) in Essigsäure verwandelt wird. Immerhin läßt sich die Methode gut verwenden. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 173—78. 15/5. Montpellier. Biolog. Inst. der Mediz. Fakultät.)

DITTRICH.

E. Leture, Schneller Nachweis der Harnsäure in den organischen Sedimenten und Steinen. Zum Nachweis der Harnsäure kann die von RIEGLER beobachtete Blaufärbung mit Wolframsäure $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dienen. In einer Porzellanschale gibt man zu einer kleinen Fingerspitze voll pulverförmigen Untersuchungsmaterials ca. 1 ccm destilliertes W., erwärmt leicht bis zur Lsg., gibt 2 ccm des MOREIGNESchen phosphorwolframsauren Reagens hinzu, bewegt und versetzt noch mit 1—2 Tropfen Natronlauge. Bei Ggw. von Harnsäure entsteht eine prächtige Blaufärbung. Die Rk. ist noch wie 1 : 100000 empfindlich. Das MOREIGNESche Reagens bereitet man aus 20 g reinem wolframsauren Na und 10 g Phosphorsäure (D. 1,30) in 100 g W. durch 20 Minuten langes Kochen. Das verdampfende W. ersetzt man wieder und säuert die alkalisch gewordene Lsg. mit HCl an. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 194—95. 15/5.)

LEIMBACH.

F. Strohmmer und O. Fallada, Zur Bestimmung des Zuckergehaltes in Trocken- und Zuckerschnitteln. Vf. konnten durch Vers. nachweisen, daß die gewöhnliche Methode der h. wss. Digestion bei Zuckerschnitteln zu hohe Resultate für den Zuckergehalt ergeben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 224—27.)

BRAHM.

Alvin S. Wheeler, Eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen. Die Salze der Nitroaniline geben mit Lignocellulosen eine charakteristische blutrote Farbenrk., besonders rasch in h. Lsg. m-Nitroanilin färbt etwas blasser als die o- u. p-Verb. Zur Darst. des Reagens löst man 2 g p-Nitroanilin in 100 ccm HCl (D. 1,06); die Lsg. verändert sich durch einjähriges Stehen im Tageslicht nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1888—90. 11/5. [14/3.] Univ. von Nordcarolina.)

BLOCH.

P. Grélot, Über die Verwendung von Sublimat als Konservierungsmittel für die zur Analyse bestimmte Milch. (Forts. von S. 100.) Ein für den genannten Zweck sehr brauchbares Konservierungsmittel ist nach den Erfahrungen des Vf. Quecksilberchlorid in einer Menge von 0,2 g pro l Milch. Es ermöglicht eine genügend lange Konservierung der Milchproben, beeinflußt die physikalischen u. chemischen Konstanten der Milch in keiner Weise, ist bequem zu handhaben und von den Händlern nicht zu betrügerischen Zwecken als Konservierungsmittel verwendbar. Vf. schlägt vor, Pastillen von 0,05 g HgCl_2 und 0,0125 g NH_4Cl herzustellen und

einer Milchprobe von 250 ccm eine Pastille zusetzen. (J. Pharm. et Chim. [6] 25. 423—28. 1/5. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Lucien Robin, *Über den Nachweis der Fälschung von Kakaobutter durch Cocosfett*. Die für den Nachweis der Fälschung der Butter und des Schweinefettes durch Cocosfett angegebene Methode (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 62; C. 1906. I. 972; C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 512; C. 1906. II. 1691; Ann. Chim. analyt. appl. 12. 14. 52; C. 1907. I. 671. 1513) kann auch zum Nachweis von fremden Fetten in Kakaobutter dienen. Wie aus einer Tabelle zu ersehen, ist bei derartigen Fälschungen 1. die Zahl der in A. i. SS. wenigstens gleich 3, 2. das Verhältnis:

VZ.
A. i. SS. kleiner als 60. Der Zahl 45—60 entspricht ein Zusatz von 5—10% Cocosfett, 35—45 einem solchen von 10—15%, u. 25—35 einem Zusatz von 15 bis 20%. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 181—82. 15/5. Paris. Städt. Lab.) DITTRICH.

W. Ludwig u. H. Haupt, *Nachweis von Cocosfett in Butter*. Im Anschlusse an ihre frühere Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 12. 521; C. 1906. II. 1878) führen Vff. aus, daß der vorwiegende Gehalt des Butterfettes an Ölsäure gegenüber dem hohen Gehalte des Cocosfettes an Laurinsäure den Unterschied sowohl in der Refraktometerszahl der aus Butter und aus Cocosfett dargestellten Fettsäuren, als auch in der Einw. derselben auf Furfuramid u. Anilin bedingt. Die Refr. der freien SS. wird nur durch die in h. W. unl. bedingt, und zwar steigt die Refraktometerszahl mit dem Mol.-Gew. von 0,3 bei 40° der Caprylsäure über 15,2 bei 40° der Laurinsäure bis zu 44,7 bei 40° der Ölsäure. Im Butterfett sind nun von nichtflüchtigen SS. Stearin-, Palmitin- und Ölsäure als Glyceride vorherrschend, im Cocosfett dagegen die Triglyceride der Myristin- (Refr. bei 40°: 21,3) und Laurinsäure.

Die Rk. mit Furfuramid, $(C_5H_4O)_2N_2$, beruht auf dessen Überführung durch SS. in das intensiv rote Furanilin, $C_5H_4O \cdot CH \cdot (C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, und der Zerstörbarkeit des letzteren durch wss. NH_3 . Zur Herst. des Reagenses wird eine Lsg. von 0,5 g salzsaurem Anilin in 25 ccm A. von 98% mit einer Mischung von 5 ccm 1%iger alkoholischer Furfurolsg. u. 1 ccm Phenol als Träger der Rk. vermischt und dann mit NH_3 (etwa 10 Tropfen 5%iger NH_3 -Fl.) bis zum Umschlag ins Gelbrötliche titriert. Nach zwei Stunden ist das Reagens wie folgt zu verwenden: 20 Tropfen der Fettsäuren werden in einem Reagensglase in 5 ccm A. von 98% gelöst, wenn nötig unter Erwärmen, und nach dem Abkühlen mit genau 0,5 ccm des Reagenses versetzt. Die SS. der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ führen unter Bindung des NH_3 das Furfuramid in das Furanilin über, und zwar um so stärker, je niedriger das Mol.-Gew. ist. Von den in h. W. unl. und nichtflüchtigen SS. wirkt insbesondere die Laurinsäure am stärksten. Die Ölsäure dagegen bindet nicht nur das NH_3 , sondern verhindert auch die B. des Furanilins; sie läßt die Rk. nicht nur nicht eintreten, sondern hebt sie auch bei den anderen Fettsäuren auf, sobald sie im Überschuße vorhanden ist.

Eine Mischung der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure zu gleichen Teilen gibt obige Farbenrk. und hat die Refr. 12,7 bei 40°, die nach dem Entfernen der wasserlöslichen Fettsäuren durch Ansochen und Waschen mit h. W. — entsprechend der Herst. der Fettsäuren aus den Fetten — auf 23,0 steigt. Werden nun je 7,5 Tle. des Säuregemisches mit der Refr. 12,7 einerseits mit 2,5 Tln. Ölsäure u. andererseits mit 2,5 Tln. Laurinsäure versetzt, so werden die Refr. entsprechend 20,5 u. 13,3, bzw. nach dem Behandeln mit h. W. 29,0 u. 20,8. Die Farbenrk. tritt nur noch bei den mit 25% Laurinsäure versetzten SS. ein. Je mehr sich also die Refr. eines Fettsäurege-

misches von der Refr. der Laurinsäure ab nach der der Ölsäure zu erhöht, um so schwächer wird die Farbenrk., sie verschwindet ganz beim Überwiegen der Ölsäure.

Da nun die Refr. der aus Butterfett erhaltenen unl. SS. zwischen 29—31 liegt, und die Farbenrk. mit ihnen nicht eintritt, so muß unter ihnen die Ölsäure vorherrschen, entsprechend dem mit 25% Ölsäure versetzten Säuregemisch nach dem Behandeln mit h. W. Die Cocosfettsäuren bringen dagegen die Farbenrk. scharf hervor, entsprechend dem mit 25% Laurinsäure versetzten Säuregemisch. Die Verminderung des Gehaltes der Butterfettsäuren an Ölsäure bedingt somit stets eine Erniedrigung der Refr. und Auflösung der Farbenrk. und deutet auf aus Cocosfett stammende Laurinsäure hin. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 13. 605 bis 610. 15/5. Leipsig. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE

Edward Hinks, Nachweis von Cocosfett in der Butter. Die bisher beschriebenen quantitativen Unters.-Methoden sind bei der schwankenden Zus. der Butter in ihren Resultaten sehr unsicher. Zum qualitativen Nachweis von 5—10% Cocosfett in der Butter eignet sich folgendes Verf.: 5 cem des geschmolzenen und filtrierten Fettes werden im doppelten Volumen Ä. gel. und in einem Reagenzglas mit Eis gekühlt. Von den nach einer halben Stunde abgeschiedenen festen Glyceriden wird durch ein Faltenfilter schnell abgessogen. Die äth. Lag. wird eingedampft u. das zurückbleibende Fett in ein Reagenzglas gebracht, in dem es mit der 3- bis 4-fachen Menge Ä. (96—97 Volumen-%) bis zum völligen Auflösen gekocht wird. Man läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen und hält danach die Temperatur 15 Minuten lang auf 5°. Nun wird die alkoh. Lag. rasch filtriert und auf 0° abgekühlt. Es entsteht in kurzer Zeit ein flockiger Nd., welcher in Ggw. von Cocosfett charakteristische Krystalle enthält, welche u. Mk. mit 250—300-facher Vergrößerung identifiziert werden können. Butter zeigt eine Abscheidung von runden Körnern, reines Cocosfett bildet feine Nadeln; bei einem Gemisch beider beobachtet man beide Gebilde nebeneinander: die feinen, fedrigen Krystalle, manchmal zu Büscheln gruppiert, oder aus den Butterkugeln herauswachsend. 10% Rindertett, Baumwollsaamenöl oder Sesamöl geben keine mkr. Rk. und stören auch die des Cocosfettes nicht. Schweinefett dagegen bildet sternförmige Gruppen von Krystallen, welche die Butterkugeln fast völlig verdecken, aber doch leicht von den charakteristischen Cocoskrystallen zu unterscheiden sind. Bei der Ausführung der mkr. Unters. muß schnell und bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet werden, da diese Abscheidungen leicht wieder gelöst werden. — Bei einer großen Zahl von Unters. gab das Verf. richtige Resultate. Ein Einfluß des Futters der Kühe konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die sich abscheidenden Krystalle sind wahrscheinlich ein oder mehrere Glyceride des Cocosfettes. (The Analyst 32. 160—61. Mai. [10/4.])

FRANZ

G. Bouchard, Über das spezifische Gewicht der Seifen. Zur Best. der D. von Seifen schneidet Vf. aus der Mitte des Seifenstückes einen Würfel von 10—20 g und hängt dies an einem feinen Faden oder an einem Haar an einem galgenartigen Halter auf. Nun gibt man auf die eine Seite einer Wage ein Gefäß mit einer Fl. von 15°, in welchem Seife unl. ist, wozu sich besonders rektifiziertes Terpentinöl empfiehlt, gibt ein Gewicht, das schwerer als das Seifenstück ist, hinzu (P) und bringt alles ins Gleichgewicht. Läßt man jetzt die Seife vollständig eintauchen, so muß man, um wieder Gleichgewicht zu erzielen, statt P ein kleineres Gewicht p auflegen. Schneidet man sodann den Faden entzwei und wiegt wieder, so erhält man mit $P - p'$ das Gewicht des Seifenstückes. D ist dann $= d \frac{P - p'}{P - p}$. Bei Seifen, welche kleine Hohlräume enthalten, empfiehlt es sich, statt eines festen

Stückes Streifen von 3–5 mm Dicke zu nehmen. Aus zahlreichen angestellten Proben hat Vf. erkannt, daß sich aus *D* ein Schluß auf die Güte einer Seife ziehen läßt, besonders, wenn man auch das Fett noch bestimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 192–94. 15/5.) DITTRICH.

F. Schwarz und L. Hartwig, *Über den Nachweis von Seife in Zwiebacken*. Nach der Begründung eines schöffengerichtlichen Urteils, auf die ein Erlaß des des Preussischen Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- u. Medizinalangelegenheiten vom 8/10. 1906 hinweist, sollen Zwiebäcke oder Zwiebackextrakt zuweilen einen Zusatz von Seife erhalten. Da in diesem Falle letzterer 1,2%, davon enthielt, so war in dem Zwiebacke mit 0,18% Seife zu rechnen, wenn der durch Gären und Backen bewirkte Gewichtsverlust zu $\frac{1}{2}$ des Teiggewichtes angenommen wird. Ein Verf. zum Nachweise von Seife in Zwiebacken muß demnach noch 0,15 bis 0,2%, davon sicher nachweisen lassen. Zu dem Zwecke digerierten Vf. je 25 g seifenfreien Zwiebackpulvers, das mit je 0–0,15–0,4–0,8–1,6 g Seife (Sapo medicatus) in 100 g versetzt worden war, mit 100 ccm absol. A. etwa zwölf Stunden bei Zimmertemperatur; hierauf wurde filtriert und der A. auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde dann mit wenig Ä. vom Fett möglichst befreit, mit h. W. aufgenommen u. nach dem Erkalten filtriert. Diese hiernach erhaltenen wa. Lsgg. reagierten nun bei den seifenhaltigen Proben schwach alkal., schäumten stark beim Umschütteln und gaben mit CaCl_2 u. BaCl_2 Fällungen.

Um festzustellen, ob dem Zwiebackteig zugesetzte Seife beim Gären und Backen zersetzt werde, ließen Vf. verschiedene Proben Zwiebäcke herstellen; die eine (1) war frei von Seife, zwei andere enthielten 0,48 (2) bzw. 1,47% Seife (3), auf fertigen Zwieback bezogen. Eine weitere Probe (4) enthielt 10%, des Teiges Zwiebackextrakt, der aus Zucker, Capillärsirup, Schmals, gelbem Farbstoff und K_2CO_3 bestand, und eine letzte Probe (5) außerdem noch 0,45% Seife, auf fertigen Zwieback bezogen. Nach dem angegebenen Verf. war nun in keiner dieser fünf Proben Seife nachzuweisen. War diese durch die entstandenen Brotsäuren gespalten worden, so mußte sich in den seifenhaltigen Proben mehr freie Fettsäure nachweisen lassen als in den seifenfreien, außerdem mußte die Aschenalkalität erhöht werden; allerdings wird diese durch Verwendung K_2CO_3 -haltigen Extraktes und der Gehalt an jenen durch Butter mit hohem Säuregrad beeinflusst.

Zur Best. des Gehaltes an freien SS. wurden je 25 g gepulverten Zwiebacks im 200 ccm-Kolben mit 175 ccm einer mit $\frac{1}{16}$ -n. NaOH neutralisierten Mischung gleicher Teile absol. A. u. Ä etwa zwölf Stunden digeriert, dann auf 200 ccm aufgefüllt u. in 100 ccm der klaren Lsg. mit $\frac{1}{16}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator titriert; es wurden für 100 g Zwieback verbraucht bei Probe:

	1	2	3	4	5
ccm n. NaOH	1,04	1,64	3,00	0,44	0,76.

Wurde mit PÄe. digeriert, so wurde, entsprechend der Unlöslichkeit der Milchsäure darin, weniger gefunden, nämlich für Probe 1: 0,52 u. Probe 3: 2,54 ccm; die Differenz war aber dieselbe. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist also tatsächlich bei seifehaltigen Zwiebacken höher als bei seifenfreien. Weitere Vers. sollen dartun, ob hierauf, sowie auf die Alkalität der Asche und auf die Unters. des extrahierten Gesamtfettes ein indirekter Nachweis eines Seifensatzes zu Zwieback begründet werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genußmittel 13. 593 bis 598. 15/5. Hannover. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLK.

Ragnar Berg, *Über die Untersuchung des Bienenwachses*. Unter Berufung auf eine eigne frühere Arbeit (Chem.-Ztg. 27. 752; C. 1903. II. 604) bekämpft Vf. die

VON BUCHNER (Chem.-Ztg. 31. 270; C. 1907. I. 1079) im Gegensatz zu BOHRISCH vertretene Ansicht, daß einstündiges Erhitzen des Wachses mit alkoh. KOH eine vollständige Verseifung herbeiführe. Die von BOHRISCH verlangte 2—3-stündige Dauer des Kochens muß als das Minimum angesehen werden. (Chem.-Ztg. 31. 537—39. 25/5.)

FRANZ

Hubert, Bestimmung der Ester im Wein. Der A. im Wein ist zum Teil auch an die verschiedenen SS. zu Estern gebunden, welche nur teilweise flüchtig sind. Zur Best. der Gesamtmenge der Ester gibt Vf. 50 ccm Wein und 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in einen 500 ccm-Kolben, schüttelt um, und läßt zur Verseifung denselben verstopft 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sodann fügt man 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 hinzu und gibt von dieser Mischung 50 ccm (= 10 ccm Wein) in ein 750 ccm-Becherglas, welches zu $\frac{1}{4}$ mit dest. W. angefüllt ist, dem nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein so viel $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugesetzt ist, daß die Farbe eine Minute lang rot bleibt; ferner gibt man 10 ccm Wein zu einer gleichen Menge ebenso behandelten W. Beide Fl. werden mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf rot titriert. Der Unterschied entspricht der vorhandenen Menge an Estern: 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verseift 0,00878 g Essigäther, infolgedessen muß man die gefundene Differenz von NaOH mit 0,878 multiplizieren. Zur Best. der flüchtigen Ester destilliert man von $\frac{1}{2}$ l Wein mit mäßiger Flamme 250 ccm in einem Maßkolben im Verlauf von einer Stunde ab und füllt nach Abkühlen zur Marke auf. Von der gut gemischten Fl. erwärmt man 50 ccm in einem 300 ccm-Kolben mit 30 ccm reinem absol. A. und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH am Rückflußkühler 1 Stunde lang und verfährt weiter wie GIRARD u. CUMIASS in ihrem praktischen Handbuch der A.-Analyse angeben. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 191—92. 15/5.)

DITTRICH.

X. Rocques, Bestimmung des Tannins im Wein. Vf. weist darauf hin, daß die Gerbstoffbest. nach NEUBAUER-LÖWENTHAL mittels Permanganat infolge der Erkennung der Endrk. zwar schwieriger auszuführen ist, daß sich aber die verwendete Permanganatlsg. auch weit besser hält, als die von FELDMANN (Pharmaz. Ztg. 48. 255; C. 1903. I. 1048) vorgeschlagene Chlorkalklsg., mittels deren die Endreaktion zwar viel besser zu erkennen ist. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 195. 15/5.)

DITTRICH.

C. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Pilocarpin.) Bringt man Pilocarpin mit konz. H_2SO_4 zusammen, so färbt sich letztere prachtvoll himmelblau; mit der Zeit verblaßt die Farbe, um beim Erwärmen von neuem zu erscheinen. — Farblose, etwa 30%ig. HNO_3 bewirkt keinerlei Rk. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat, Kupfersulfat und W. färbt sich beim Erwärmen, sobald die M. trocken zu werden beginnt, hellgrün; auf weiteren Zusatz von H_2SO_4 tritt alsdann die erwähnte Blaufärbung auf. — Ein Gemisch von Pilocarpin und $HgCl_2$ wird auf Zusatz von 25%ig. HCl erst beim Erhitzen, ein solches von Pilocarpin u. Quecksilberoxydulnitrat bereits auf Zusatz von W. geschwärzt. — Zinnchlorür reagiert auch in Ggw. von Alkali nicht mit dem Alkaloid, ebensowenig ruft selbst in der Wärme $BiCl_3$ eine Rk. hervor. — Dunstet man Pilocarpinchlorhydrat mit einem Tropfen einer konz. $SbCl_3$ -Lsg. vorsichtig ein, so erhält man einen grauen bis tief-schwarzen Rückstand. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat, Natriumarseniat und HCl nimmt beim Erwärmen eine gelbe Färbung an. — Trocknet man Pilocarpinchlorhydrat mit einem Tropfen 36%ig. Formaldehydlsg. ein, so hinterbleibt ein weißer, luftbeständiger Rückstand, der mit k. konz. H_2SO_4 nicht reagiert und sich beim Erwärmen höchstens bräunlich färbt. — Bringt man eine Lsg. von Pilocarpinchlorhydrat und Ammoniumsulfat in etwas W. zur Trockne und erhitzt

den weißen Rückstand gelinde, so färbt sich dieser unter Entw. unangenehm riechender Dämpfe gelb. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat u. Ferrocyan-kalium färbt sich auf Zusatz von etwas W. bereits in der Kälte intensiv gelb, auf weiteren Zusatz von konz. H_2SO_4 prachtvoll himmelblau, ein solches von Pilocarpinchlorhydrat und Ferri-cyan-kalium auf Zusatz von etwas HCl grünlich, auf weiteren Zusatz von konz. H_2SO_4 in der Kälte dunkelgrün, in der Wärme schwarzblau (Einselheiten siehe im Original). — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat u. Ammoniumvanadat wird durch W. bereits in der Kälte intensiv gelb gefärbt; der gelbe Trockenrückstand wird durch HCl erst rothbraun, dann dunkelgrün, durch konz. H_2SO_4 ebenfalls dunkelgrün gefärbt. — Dunstet man ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat und $K_2Cr_2O_7$ mit etwas W. ein u. versetzt den aus mkr. Nadeln bestehenden Rückstand mit HCl , so tritt Grünfärbung ein. — Ammoniummolybdat und Pilocarpinchlorhydrat reagieren in Ggw. von HCl erst beim Erwärmen aufeinander, und zwar unter wenig beständiger Blaufärbung. — Ein Gemisch von Pilocarpinchlorhydrat und $NaJO_3$ reagiert mit W. nicht, mit HCl unter Gelbfärbung, die auf Zusatz von konz. H_2SO_4 in Dunkelgrün übergeht. (Pharm. Zentralhalle 48. 417—24. 23/5.)

DÜSTERBEHN.

E. Drabble u. M. Nierenstein, *Notis über westafrikanische Mangroven*. Vff. beschreiben einige qualitative Rkk. des Gerbstoffs der Rinde von *Rhizophora Mangle*; $FeCl_3$ erzeugt Grünfärbung, Bromwasser oder Diazobenzolchlorid geben Ndd., $NaNO_2$ ruft keine sichtbare Veränderung hervor; besonders bemerkenswert ist der braune Nd., der von H_2SO_4 erzeugt wird; Flechtenholz wird nicht gefärbt; Formaldehyd und HCl geben einen rothbraunen Nd. (Collegium 1907. 198—200. 25/5.; Quarterly Journ. of the Inst. of Comm. Research in the Tropics, the Univ. of Liverpool. Band II. No. 1.)

FRANZ.

Ernst Beckmann, *Anwendung der Kryoskopie zur Beurteilung von Gewürzen und anderen Drogen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 484; Ztschr. f. angew. Ch. 19. 920.) Vf. bestimmt den $\%$ -Gehalt an ätherischen Ölen in Gewürzen und Drogen aus der Differenz der Gefrierpunktsniedrigungen, welche die Gesamtextraktflg. sowie die Extraktflg. nach Entfernung der äth. Öle durch Wasserdampf geben.

Verss. gemeinsam mit P. Danckwortt (Inaug.-Diss. Leipzig 1906) ergaben, daß die BECKMANNsche Siedemethode keine sicheren Werte liefert, während sich die Gefriermethode als sehr geeignet erwies. Man läßt 5 g des Gewürzes oder der Droge feingemahlen einen Tag mit 30 g eines geeigneten Lösungsmittels, dessen Gefrierpunkt man bestimmt hat, stehen, filtriert die Lsg. durch Watte in das Gefrierrohr des früher (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 173; C. 1903. II. 273) beschriebenen App. und stellt die Erniedrigung des Gefrierpunkts fest. Die sich ergebenden Depressionen stellen den Depressionswert der gesamten extrahierten Stoffe dar, unter denen die äth. Öle vollständig vorhanden sind. Die Methode ist um so genauer, je größer die Depressionswerte sind, die das betr. Lösungsmittel liefert. Doch be-währten sich von den Stoffen mit hoher Molekulardepression (K) Naphthalin ($K=70^\circ$) u. Bromoform ($K=144^\circ$) nicht, besonders gut jedoch Äthylendibromid ($K=118^\circ$), welches im folgenden immer benutzt wurde. Da sein E. ($+8^\circ$) unter dem Taupunkt der Luft liegt, setzt man ihm stets kurz vor der Best. des Gefrierpunkts ein paar Tropfen W. zu, falls dadurch keine Zers. (z. B. von Amygdalin oder myronsaurem K) in den Gewürzen oder Drogen hervorgerufen wird. Andererseits kann man durch Vergleich mit einer trockenen Äthylendibromidlsg. den Feuchtigkeitsgrad einer Droge annähernd abschätzen. Jedes Lösungsmittel löst aus ein- und derselben Droge andere Stoffe und liefert daher besondere, charakteristische Depressionen, die vielleicht ebensogut zur Charakterisierung der Drogen benutzt

werden könnten, wie die viel umständlicher zu erhaltenden Extraktwerte bei der Extraktion mit A. oder Ä.

Um behufs *Best. des Gehalts an äth. Ölen* deren Depressionswert gesondert zu erfahren, treibt man diese aus einer besonderen Probe durch Wasserdampf aus, extrahiert den Rückstand (oder, was umständlicher ist, das Destillat) mit Äthylbromid und bestimmt abermals den Gefrierpunkt. Am besten wird das Gewürz, das sich in einer Filtrierpatrone in einem besonders geformten Glasgefäß (Fig. siehe im Original) befindet, zunächst mit strömendem Wasserdampf durchweicht, sowie von der größten Menge des äth. Öles befreit. Sodann werden die letzten Reste durch Wasserdampf von höherer Temperatur (ca. 130°), der zweckmäßig aus dem von BECK (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 758; C. 1906. I. 1685) konstruierten Dampfenwickler entwickelt wird, übergetrieben. Bestimmt man nun die spezifischen Depressionen, welche reine äth. Öle in feuchtem Äthylbromid hervorrufen, so läßt sich daraus ohne weiteres der Gehalt der Drogen an äth. Öl ableiten, da die Depressionen den Gehalten proportional sind. So wurde mittels der spezifischen Depressionen der entsprechenden reinen äth. Öle der Gehalt an letzteren in *Anis, Cardamomen, Coriander, Dill, Fenchel, Kümmel, Macis* und *Nelken* bestimmt und Werte erhalten, die mit den bei der Dest. im Großen erhaltenen annähernd übereinstimmen.

Aus *aromatischen Wässern* (Fenchelwasser, Pfefferminzwasser etc.) lassen sich bei Anwendung von 250 g die äth. Öle ohne weiteres mit Äthylbromid (30 g) extrahieren und kryoskopisch bestimmen, doch müssen infolge der Löslichkeit des Äthylbromids in W. 0,03° Depression abgezogen werden. Bei den sogenannten „konzentrierten Wässern“, bei denen die äth. Öle durch Zusatz von A. löslicher gemacht worden sind, geht der A. mit in das Äthylbromid über und muß daraus durch Schütteln mit 250 g reinem W. entfernt werden. Die Fehler, die durch die Löslichkeit der Fll. ineinander entstehen, kompensieren sich hierbei.

Bei der *Best. des äth. Öles in Pfeffer* ist zu beachten, daß beim Dest. mit Wasserdampf aus dem vorhandenen Piperin zum Teil etwas Piperidin abgespalten wird, welches sich mit dem äth. Öl verflüchtigt. Gibt man aber zu dem Pfefferpulver (5 oder 10 g) vor der Dest. etwas W. und Disulfat zu, so erhält man mit Wasserdampf von 100° als Destillat (500 g) ein aromatisches W., aus dem sich das äth. Öl mit Äthylbromid (30 g) ausschütteln läßt (Korrektion — 0,06°).

Auch zur *Gehaltsbest. von fetten Ölen u. festen Fetten in Drogen u. Nahrungsmitteln* läßt sich die kryoskopische Methode prinzipiell verwenden, wenn gleich sie die chemische Extraktions- und Wägemethode, die zuverlässigere Werte liefert, nicht verdrängen soll. So läßt sich mittels einer im Original abgebildeten Kurve, welche die Beziehungen zwischen der Anzahl Gramm *Kakaöl* und den in je 100 g Äthylbromid hervorgerufenen Depressionen darstellt, der *Fettgehalt von Kakao* aus der erhaltenen Gefrierpunkterniedrigung leicht in % berechnen, wenn man stets 3 g Kakao Masse mit 30 g Äthylbromid 4 Stdn. auf dem Wasserbade extrahiert. In analoger Weise wie oben wurde *Mohnöl in Mohnsamen, Leinöl in Leinsamen* und *fettes Senföl im schwarzen Senfsamen* bestimmt. In letzterem sowie in bitteren Mandeln etc., die außer fettem auch äth. Öl liefern, das aber erst auf Zusatz von W. frei wird, scheint es möglich, beide Öle nacheinander aus ihren Depressionswerten zu bestimmen, wenn gleich sich auch keine quantitativ befriedigenden Ergebnisse erzielen ließen.

Ferner läßt sich, nach Vers. gemeinsam mit Franz Lucius (Inaug.-Diss. Leipzig 1906), der *Fettgehalt der Milch* kryoskopisch bestimmen. Da sich das *Butterfett* beim bloßen Schütteln mit Äthylbromid (15 ccm — 32,7 g) nicht extrahieren läßt, so muß man der Milch (30 ccm) zuvor konz. H_2SO_4 (20 ccm) zusetzen. — Zur *Best. des Fettes im Käse* (im wesentlichen Butterfett) wurden 2–4 g davon mit Sand

verrieben, kurze Zeit mit 15 ccm Äthylbromid durchgeschüttelt und 10 ccm davon kryoskopisch untersucht. In analoger Weise konnte der *Fettgehalt von butterhaltigen Backwaren* bestimmt werden. (Arch. der Pharm. 245. 211—34. 7/5. [21/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

HÄHN.

Ernst Bornemann, Eine neue Methode zur Bestimmung des Bitumengehaltes in Stampfasphaltnehlen. 1—3 g der fein zerriebenen Probe werden in einem Becherglase in etwas Aceton, A. oder einer anderen mit W. mischbaren Fl. verteilt, in der das Bitumen je nach deren Gehalt an W. gar nicht oder nur unerheblich l. ist. Es wird dann mit konz. HCl bis zur Lsg. allen CaCO_3 u. hierauf mit h. W. versetzt. Nach dem Absitzenlassen wird, und zwar falls das Unl. (SiO_2 , etc.) bestimmt werden soll, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und mit h. W. ausgewaschen. Filter und Becherglas werden dann bei 105° getrocknet und letzteres mit CHCl_3 oder CCl_4 zur Lsg. des Bitumens ausgespült. Die erhaltene Lsg. wird durch das Filter gegeben und dieses mit neuen Mengen des Lösungsmittels bis zur Erschöpfung des Inhaltes gewaschen. Die Lsg. des Bitumens kann auch im Soxhletapp. geschehen; ferner kann das Behandeln der Probe mit HCl auch im Erlenmeyerkolben vor sich gehen, in dem man nach dem Trocknen das Filter wiederholt mit dem Lösungsmittel auskocht. Auf diese Weise erhält man schnell eine praktisch aschefreie Bitumenlsg., die selbst nach mehrtägigem Stehen fast keine Ndd. abscheidet. Wird an Stelle des CHCl_3 ein anderes Lösungsmittel benutzt, so ist eine Nachbehandlung mit CHCl_3 erforderlich, da dieses noch weitere Mengen Bitumen löst, die durch CCl_4 oder C_6H_6 u. dgl. nicht in Lsg. zu bringen sind.

Das hiernach erhaltene Bitumen enthält etwa 0,05% Asche; um den Gehalt daran nahezu gleich Null zu machen und alles CaCO_3 sicher zu lösen, kann man das Bitumen der mit HCl behandelten Probe mit etwa 4 ccm CHCl_3 lösen u. durch Umschwenken in der sauern Fl. fein verteilen. Alsdann wird durch schwaches Erwärmen und Einblasen von Luft das CHCl_3 wieder entfernt; bei diesem Verf. ist eine möglichst weitgehende Zerkleinerung nicht unbedingt erforderlich. (Chem.-Ztg. 31. 500. 15/5.)

RÜHLE.

Joseph L. Turner, Über den Nachweis von Gurjunbalsam in Copaivabalsam. Löst man 3—4 Tropfen des Balsams in 3 ccm Eg., setzt zur Lsg. einen Tropfen einer frisch bereiteten, 10%ig. NaNO_2 -Lsg. hinzu und schichtet die Fl. sehr vorsichtig über 2 ccm konz. H_2SO_4 , so bleibt die Eg.-Schicht farblos oder färbt sich nur gelb, wenn reiner Copaivabalsam vorliegt, während Gurjunbalsam eine dunkelviolette Färbung der genannten Schicht hervorruft. Dieselbe violette Färbung wird erhalten, wenn dem Copaivabalsam auch nur 5% Gurjunbalsam zugesetzt worden sind, mit dem einzigen Unterschied, daß die Färbung zuerst gelb ist, um in wenigen Augenblicken über Rot in Violett überzugehen. Reine, sehr alte Copaivabalsame scheiden zuerst einen schmutzigen Nd. ab, der aber in einigen Minuten die Gelbfärbung des reinen Balsams deutlich erkennen läßt. (Pharm. Zentralhalle 48. 424—25. 23/5. Philadelphia. Untersuchungslab. d. H. K. Mulford Co.)

DÜSTERBEHN.

Julius Fels, Stufenweise Wasserbestimmung im Leim. Tafelleim wird in Stücke zerschnitten u. eine abgewogene Menge davon (bei Kölnerleim eine Vierteltafel) eine Stunde bei 110 — 115° getrocknet u. zurückgewogen. Der so vorbehandelte Leim wird nun gepulvert und in einer abgewogenen Menge hiervon der noch vorhandene Gehalt an W. durch erneutes Trocknen bestimmt. Durch Addition der beiden gefundenen Werte erhält man den genauen Gehalt des Leimes an W. (Chem.-Ztg. 31. 500. 15/5.)

RÜHLE.

F. Reiss, Stufenweise Wasserbestimmung im Leim. Vf. bemerkt, daß das von **FELS** (s. vorst. Ref.) angegebene Verf. nicht neu sei, und daß die Berechnung der Gesamtfeuchtigkeit nicht durch einfache Addition der gefundenen Teilprozentanteile **W.** geschehen dürfe, da den beiden getrennten Operationen des Wägens Objekte verschiedenen Gehaltes an **W.** unterlägen. Die richtige Berechnung ist aus **J. KÖNIG, Nahrungsmittelchemie, II. Teil, 3. Aufl., 1893, S. 4,** zu ersehen. (Chem.-Ztg. 31. 543. 25/5. [15/5.] Berlin.)

RÜHLE.

Technische Chemie.

Ferdinand K. Kopecky, Beitrag zur Kenntnis eines Anti-Kesselstein-Bildners. Die qualitative Prüfung einer solchen Lsg. ergab die Anwesenheit von Gerbstoff, wahrscheinlich Kastanienholzextrakt, NaOH und wenig CO_2 , die wohl aus der Luft angezogen war. Zur quantitativen Unters. werden 100 g der Fl. auf ca. 500 ccm verd., mit Essigsäure schwach angesäuert und auf 1000 ccm aufgefüllt. 50 ccm hiervon werden eingedampft und nach Wägung des Trockenrückstandes versacht. Die Titration der Asche ergibt die auf NaOH berechnete Alkalinität. Zur Best. des Gerbstoffes wurde die Rührmethode (Collegium 1906. 207; C. 1906. II. 635) unter Ersetzung des chromierten Hautpulvers durch feine Falzspäne von Chromkalbleder angewendet. Das Resultat der Unters. läßt vermuten, daß die Antikesselsteinlsg. durch Vermischen von 100 Vol. Natronlauge von 23° Bé. mit 25 Vol. gewöhnlichen Kastanienholzextraktes hergestellt wurde. (Collegium 1907. 185–87. 18/5. [18/4.]

FRANZ.

Ferdinand Ulzer u. Erich Baderle, Vergleichendes Gutachten über das Kalk-Baryt-Wasserreinigungsverfahren gegenüber dem Kalk-Sodaverfahren. Das Kalk-Barytverf. nach **REISERT** kann bei Wässern, welche für Kesselspeisung noch in Betracht kommen, überall dort benutzt werden, wo das Kalk-Sodaverf. Anwendung findet. Bei höherem Gehalt des **W.** an Erdalkalisulfaten wird das Kalk-Sodaverf. mitunter mit Übelständen verknüpft sein, deren Wrkg. nur durch Betriebsunterbrechung (Ausblasen des Kessels) gemildert werden kann, und es wird in diesem Falle wohl nur das Kalk-Barytverf. zu einem zufriedenstellenden Resultate führen. Bei Wässern, die neben Gips einen hohen Gehalt an Na_2SO_4 aufweisen, wird das Kalk-Sodaverfahren eine weitere Erhöhung der Sulfatmenge bedingen, bei Anwendung der Kalk-Barytreinigung werden größere Sodamengen entstehen. Beide Methoden werden in diesem allerdings seltener vorkommenden Fall versagen. Die Verwendung unl. Bariumsalze für die Zwecke der Wasserreinigung ist in allen jenen Produktionsstätten als völlig unbedenklich anzusehen, die sich nicht mit der Erzeugung von Nahrungs- u. Genußmitteln beschäftigen. (Mitt. Technol. Gewerbenus. Wien [2] 17. 10–17.)

PROSKAUER.

Ohlmüller (Berichterstatter), C. Fränkel-Halle, Gaffky-Berlin, Keller-Berlin, Orth-Berlin und Hofer-München, Gutachten des Reichsgesundheitsrates über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chloralkaliumfabriken auf die Schmitz, Oker und Aller. Das Gutachten enthält in seiner Einleitung die Angaben über die historische Entw. der hier in Betracht kommenden Fabriken, die Anträge auf Verarbeitung größerer Tagesmengen von Rohsals u. die dagegen erhobenen Einsprüche. Die Unters. erstrecken sich auf alle einschlägigen Verhältnisse der oben genannten Vorfluter, die zu erwartenden Veränderungen in der Beschaffenheit des Flußwassers nach Steigerung der Fabrikbetriebe u. Eröffnung der Fabrik „Einigkeit“ in Ehem und die aus der Verunreinigung der Flüsse entstehenden Nachteile.

Hervorzuheben sind folgende Punkte. Die Verunreinigungen des Schunterwassers durch die Chlorkaliumfabriken Beienrode und Asse ist eine hochgradige u. steigt zeitweise sehr stark an. Die Oker wird durch die Abwässer der Chlorkaliumfabriken Tiederhall, Beienrode u. Asse stark belastet; trotz der größeren Abwassermenge ist infolge der stärkeren Wasserführung des Flusses die Verunreinigung geringer als bei der Schunter, immerhin aber noch als erheblich zu bezeichnen. Nach Einmündung der Oker enthält die Aller die Abwässer sämtlicher in Frage kommenden Chlorkaliumfabriken. Unterhalb der Okermündung bis nach Celle gestaltet sich die Verunreinigung der Aller entsprechend der Zunahme der Wassermenge durch die Nebenflüsse und das Grundwasser geringer als in der Oker und ist als mäßig anzusehen. Die zur Verarbeitung in den bestehenden Fabriken zur Zeit der Unterr. bereits zugelassenen Carnallitmengen, deren Endlangen in die Schunter, Oker und Aller abgeleitet werden dürfen, betragen täglich 5000 Doppelsentner u. würden, wenn die Erteilung der nachgesuchten erweiterten Konzessionen erfolgte, auf 11 500 Doppelsentner steigen. In gesundheitlicher Hinsicht ist eine derartige Verunreinigung als eine erhebliche Verschlechterung des W. für Trink- und Wirtschaftszwecke zu betrachten; das Gleiche gilt hinsichtlich der Verwendbarkeit des W. zu gewerblichen Zwecken. Es wäre erwünscht, auf eine Verminderung der Verunreinigungen hinzuwirken. Dies müßte auch in Rücksicht auf den Fischbestand geschehen, sowie auf die Beschaffenheit des Bodens u. auf den Pflanzenwuchs des anliegenden Geländes.

Als oberste Grenze der zulässigen Verunreinigung der hier in Betracht kommenden Flußläufe bis unterhalb der Einmündung der Oker (Müden) könnte äußersten Falles festgesetzt werden, daß durch Zuführung der Abwässer aus Chlorkaliumfabriken die Härte des Flußwassers um nicht mehr als 30—35 Härtegrade, u. sein Chlorgehalt um nicht mehr als 350—400 mg im Liter erhöht werden darf. Es dürften danach höchstens betragen:

	die Härte	der Chlorgehalt
in der Schunter	50—55°	400—450 mg im l.
in der Oker.	40—45°	400—450 mg im l.
in der Aller bis Müden . .	40—45°	400—450 mg im l.

wobei die mittlere natürliche Härte der Schunter 20°, der Oker und Aller je 10° und der natürliche Chlorgehalt der 3 Flüsse je 50 mg im l beträgt. Diese Grenzzahlen würden bei Zulassung der Verarbeitung von Rohsalzen in dem beantragten Umfange im Verlaufe eines Jahres im Mittel nach den vorliegenden Feststellungen überschritten werden in der Schunter bei Beienrode an 152—121, an ihrer Mündung an 53—26 Tagen, in der Oker oberhalb der Schuntermündung an 7—4, unterhalb der letzteren an 12—6, an ihrer Mündung an 3—2 Tagen, in der Aller bis Müden bei Groß-Bartensleben an mehr als 217 Tagen (Hoch- u. Mittelwasser u. mindestens einem Teil der Hochwassertage), oberhalb der Okermündung an 6—3 und unterhalb derselben an 4—2 Tagen. Hieraus läßt sich entnehmen, in welchem Maße die zur Verarbeitung zuzulassenden Mengen von Rohsalzen herabzusetzen sind und auf die einzelnen Flußabschnitte verteilt werden können.

Eine Beeinflussung des Grundwassers durch das verunreinigte Flußwasser ist nach dem Ergebnis der bisherigen Unterr. kaum zu erwarten. Die Abwässer dürfen nur in den der jeweiligen Wasserführung entsprechenden Mengen nach vorheriger Klärung und Verdünnung und mit der notwendigen Gleichmäßigkeit innerhalb 24 Stunden des Tages abfließen, u. müssen rasch u. gleichmäßig mit dem Flußwasser vermischt werden. Um dies auszuführen, müssen die Betriebe mit den erforderlichen Vorrichtungen versehen sein. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 2 bis 157; Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

Wilhelm Biltz und Otto Kröhnke, Über die Adsorption von kolloidalen Abwasserstoffen. Vf. bringen in vorliegender Abhandlung weitere Belege bei, durch die gezeigt werden soll, daß einerseits die Abwasserbestandteile Adsorptionsercheinungen bieten, die nicht auftreten könnten, wenn ihnen Kolloidnatur fehlt, daß ferner die Bindung von Abwasserstoffen an den Reinigungskörper biologischer Anlagen einem für die Adsorptionsvorgänge sehr allgemein gültigen Gesetze folgt, u. welche quantitative Analogie schließlich die spezifische Reinigungswirkung der Bakterien verständlich macht (vergl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1745; Hygien. Rdsch. 14. Nr. 9; C. 1904. I. 1544). Die Abwasserstoffe zeigen nicht nur die von WINKELBLECH (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1953; C. 1906. II. 1024) u. von K. KOCH (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 31) für gel. Kolloide eigentümlich erkannte Erscheinung gegenüber nicht mit W. mischbaren Lösungsmitteln, sondern folgen auch dem Verhalten der Kolloide gegenüber adsorbierenden Stoffen, z. B. Eisenoxydhydrogel. Vf. betrachten demnach die biologische Abwasserreinigung als einen Vorgang, bei welchem primär die kolloidale, fäulnisfähige Substanz durch Adsorption an ebenfalls kolloidale Substrate gebunden wird, als welche sich wegen ihrer Beschaffenheit u. Regenerationsfähigkeit Mikroorganismen besonders gut eignen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 883—87. 24/5. [25/2.] Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakademie.) PROSK.

Schuhmacher, Die Versuchskläranlage der Stadt Aachen. Die Anlage besteht aus Faulbecken und Oxydationskörpern, von denen 2 einstufige, 2 zweistufige Fällkörper u. 2 Tropfkörper sind. Vf. hat Abwasser aus den verschiedenen Phasen der Reinigung untersucht. Von den suspendierten Stoffen bleiben 90%, in den Faulkörpern zurück, erleiden hier eine Verminderung von ca. 50%, u. liefern einen Schlamm, der leicht austrocknet, ohne einen unangenehmen Geruch zu verbreiten und ohne Belästigung für die Nachbarschaft. Die Tropfkörper zeigen bei gleichem Reinigungserfolge eine um 50%, erhöhte Leistungsfähigkeit gegenüber den geschlossenen Fällkörpern. Die Anlagekosten der ersteren sind wesentlich geringer, als die der letzteren. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 887—88. 24/5. [18/3.] Aachen.) PROSK.

H. Voss, Die Verarbeitung alkalischer Laugen unter Berücksichtigung der durch die Elektrolyse gewonnenen. I. Kautisierungslaugen. KOH- und NaOH-Laugen, die aus K_2CO_3 und Na_2CO_3 durch Umsetzung mit $Ca(OH)_2$ oder CaO hergestellt wurden, enthalten 10—13% KOH, bezw. 8—9,5% NaOH, entsprechend 12—14° Bé. und D. 1,091—1,108. Höhere Konzentration ist nicht erreichbar, da sich die Rk. sonst umkehren würde. Die Laugen müssen deshalb durch Eindampfen konzentriert werden, u. zwar geschieht dies im Vakuum bis zu 50°, bezw. 56° Bé. entsprechend den D.D. 1,530 und 1,634. Vf. geht ausführlich auf die Ausführung der Konzentrierung, die bis 36° Bé. bei NaOH u. bis 38° Bé. bei KOH im Zwei- oder Dreikörperverdampfapp. u. dann bis zu Ende im Einzellapp. erfolgt, sowie auf die hierbei auftretenden Erscheinungen ein.

II. Elektrolytische Laugen. Durch Elektrolyse gesättigter Lsgg. von Alkalichloriden gewonnene NaOH- u. KOH-Laugen enthalten 50 bis 100 g NaOH, bezw. 80 bis 150 g KOH in 1 l Lauge neben viel Alkalichloriden und wahrscheinlich Perchloraten u. Spuren Cl. Die Darst. der reinen konz. Laugen ist demnach sehr schwer. Die hierbei auftretenden Fragen können bisher nur auf empirischem Wege beantwortet werden. Vf. leitet, Gleichungen ab, nach denen es möglich ist, die zu verdampfende Menge W., den Salsausfall und den Gehalt an Hydraten für jede Konzentration der Laugen annähernd zu bestimmen u. gibt Anleitung für Konstruktion und Betrieb der Laugenverdampfapp. (Chem.-Ztg. 31. 496—98. 15/5. 528—29. 22/5.)

RÜHE

Hugo Hermann, *Über das Absetzen von Tonemulsionen* (cf. Chem. Ind. 30. 78; C. 1907. I. 1160). Vf. hat das bereits von A. MAYER (Forsch. auf d. Geb. d. Agrik.-Physik. 2. 251) beobachtete Verhalten von Tonaufschlämmungen bei Ggw. größerer Elektrolytmengen eingehend studiert. Der abgesetzte Tonschlamm zeigt zellige Struktur und scheint unter ziemlich bedeutendem nach Innen gerichtetem Druck zu stehen, da das W. mit einer Geschwindigkeit von mehreren cm/Sek. aus den (Krater an der Oberfläche der Tonschicht bildenden) Schlammkanälen herausgepreßt wird. Messungen der Bewegung der Grenzfläche der Tonschicht gegen die überstehende Lag. während des Absetzens in Schüttelsylindern von 1 l (60—65 cm hoch) mit Kathetometer werden graphisch dargestellt. Der eigentümliche Gang der Kurven zeigt, daß mehrere, teils neben, teils nacheinander wirkende Einflüsse vorhanden sind. Die Geschwindigkeit des Absetzens nimmt erst ab, passiert ein Minimum, steigt zu einem Maximum und bleibt einige Zeit ziemlich konstant, um abermals zu fallen. Die erste Verzögerung rührt wohl von Oberflächenkräften her, da sie fortfällt, wenn man nach dem Ausschütteln gleich mit W. überschichtet (die geringe Anfangsgeschwindigkeit bleibt dabei jedoch bestehen). Zunehmender Tongehalt, Erhöhung der Temperatur verlangsamen das Absetzen. Ist der Elektrolytgehalt der Lag. zu klein, bleibt die überstehende Fl. stark getrübt und setzt nach einigen Tagen eine neue (oft noch eine dritte) Tonschicht ab. Bei noch geringerem Salzgehalt setzen sich die Tonteile langsam nach ihrer Größe ab, ohne eine scharfe Grenzfläche oder eine Struktur (Spalten, Gänge oder dergleichen) zu bilden. Bei großen Elektrolytmengen beschleunigt abnehmender Salzgehalt das Absetzen unter Verringerung der Zeit zur Erreichung des Maximums. Die Bewegung der Grenzfläche zeigt beim Überschichten des Tonschlammes mit einer Lag., die konsentrierter war wie die, welche beim Absetzen ausgeschieden wird, keine besondere Abweichung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 413—18. 4/5. [27/2.] Wien. Anorg.-technolog. Lab. d. techn. Hochschule.) **GRÖSCHUFF.**

R. Salich, *Zwei Ausscheidungen aus Dampfkesseln des Zuckerfabrikbetriebes*. Vf. teilt die Zus. eines schwarzen, fettig-schmierigen Dampfkesselrückstandes mit, der sich durch einen hohen Gehalt an unverseifbarem Fett (48,24%) auszeichnete. Ein zweiter Rückstand bestand zum Teil aus Leinöl und Eisen, der von einem Anstrich mit Eisenfarbe herrührte. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 227—28.) **BRAHM.**

Maryan Wielezyski, *Destillationsversuche mit Boryslawer Masut*. Vergleichende Vers. im Großen ergaben, daß bei der Crackdest. ein Paraffinöl von durchschnittlich 11,84% Paraffingehalt, E. 49,6°, erhalten wird, dagegen bei der Dampfdest. ein solches von 23,95%, E. 51,6°. (Chem.-Ztg. 31. 499. 15/5.) **RÜHLE.**

Arthur Weinschenk, *Die Naphthole als Gerbstoffkomponenten und die Naphtholleder*. Vf. berichtet über Leder, das nach den DRP. 184449 u. 185050 mittels α - und β -Naphthol und Aldehyden gegerbt worden ist. Besondere Bedeutung besitzt der Formaldehyd, dessen Wrkg. darin bestehen soll, daß er die Naphthole physikalisch in der Haut niederschlägt u. sich dann mit den Naphtholen zu Gerbstoffen verbindet. Naphtholleder kann mit Diasolsg. gefärbt werden. (Chem.-Ztg. 31. 549—50. 29/5. Mainz.) **FRANZ.**

Felice Garelli, *Anwendung von neuen gerbenden Materialien und Beitrag zur Kenntnis der Mineralgerbung*. Die bisher bei der Mineralgerbung gebrauchten Materialien sind sämtlich Salze von Sesquioxiden, wie Cr, Fe und Al. Das Wesen der Mineralgerbung besteht hauptsächlich in einem Niederschlagen von Metall

hydraten oder basischen Salzen auf den Fasern der Haut, so daß also es sich nicht um eine spezifische Wrkg. der Salze handelt, sondern diese wohl allgemein den Salzen zukommt, die in wss. Lsg. durch Hydrolyse Hydrate oder basische Salze liefern können. Vf. hat daher andere dreiwertige Metalle, so die Salze der seltenen Erden, die richtiger „*Eddelerden*“ genannt werden sollten, auf ihre Verwendbarkeit zur Mineralgerbung geprüft, indem gewogene Mengen Hautpulver mit Lsgg. der *Nitrate* von La^{III} , Di^{III} und Ce^{III} , die vorher behufs Entfernung der sauren Rk. mit $MgCO_3$ durchgeschüttelt waren, behandelt wurden. Dabei ergab sich kein Unterschied gegenüber den Salzen von Cr und Al, was übrigens auch für die Dreiwertigkeit der seltenen Erden spricht. Wie bei Al-Salzen liefert ein Zusatz von 2–3% Salz die besten Resultate, d. h. begünstigt die Hydrolyse. Auch Ce^{IV} , Th und Zr, die sämtlich leicht hydrolysierbare Salze geben, wurden geprüft, indem wie vorher Hautpulver mit Lsgg. von *Ceriumammoniumnitrat*, *Thorium-* und *Zirkonnitrat* behandelt wurden. Auch diese Verss. ergaben befriedigende Resultate; eine Anwendung von NaCl ist beim Gerben mit Cerisalzen allerdings nicht zugänglich wegen der Entw. von OHLor, das die Haut angreifen würde. Ein Teil des Cerisalzes wird gleichzeitig reduziert, und gerade diese Reduktion, die bei den Salzen der Edelerden nicht zu beobachten ist, hat Bedeutung, da nach FAHRION (*Ztschr. f. angew. Ch.* 1903. 665; C. 1903. II. 534) zur Darst. eines guten stabilen Leders erforderlich ist, daß die Haut eine gewisse Menge O absorbiert. Das mit Cerisalzen gegerbte Leder erwies sich weit widerstandsfähiger gegen W. als das mit den anderen seltenen Erden bereitete. Auch die aus dem rohen Handelsceroxalat gewonnenen Cersulfatlsgg., indem die Oxalate behufs Überführung von Ce^{III} in Ce^{IV} geglüht und die Oxyde dann in Sulfate umgewandelt wurden, zeigten ein starkes Gerbungsvermögen im Verhältnis zu ihrem Cerigehalt; schon ein Gehalt von 3% an Cerioxyd ist genügend. Man wird daher auch an eine technische Verwendung der Verss. vom Vf. denken können, zumal es an einer rationalen Verwertung der so billigen unreinen Cerioxalate fehlt. (*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] 16. I. 532–38. 7/4. Ferrara. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Oßthen.

Patente.

Kl. 12p. Nr. 183857 vom 20/10. 1904. [19/4. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß man die *Dialkylmalonester* mit *Biuret* in der Weise kondensieren kann, daß unter Abspaltung des Restes $CO-NH_2$ sich *Dialkylbarbitursäuren* bilden. Es hat sich ferner gezeigt, daß eine ganz analoge Rk. wie beim Biuret (dem Carbonamide des Harnstoffs) auch beim *Allophanestsäureester* (dem Carbonester des Harnstoffs) vor sich geht, indem die Gruppe CO_2R abgespalten wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Allophanestsäureester* oder aus *Biuret* und *Diäthylmalonestsäureester*.

Kl. 12p. Nr. 184693 vom 21/3. 1906. [6/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung aus o-Nitromandelsäure*. Läßt man auf *o-Nitromandelsäure* in ammoniakalischer oder sodahaltiger Lsg. Zinkstaub in Ggw. von Salmiak einwirken und behandelt alsdann die so erhaltene Reaktionslange mit wasserentsiehenden Mitteln, z. B. mit Mineralsäuren, so entsteht eine Verb., die wahrscheinlich als *Anhydrohydroxylaminmandelsäure*, also als Deri-

vat der *Hydroxylaminmandelsäure*, $C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH(OH)CO_2H \\ | \\ NH(OH) \end{smallmatrix}$, anzusprechen ist. Sie kristallisiert in gelblichweißen, derben Krystallen, die bei 162° unscharf unter Bräunung schm.; sie ist ll. in A., Bzl. und in verd. Sodalsg.; beim Erhitzen geht sie in *Isatin* über.

Kl. 12p. Nr. 184694 vom 21/3. 1906. [3/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isatin*. Die gemäß Patent 184693 (vorstehend) aus *o-Nitromandelsäure* erhaltliche Verb. (*Anhydrohydroxylaminmandelsäure*) gibt beim Erhitzen *Isatin*. Bessere Ausbeuten erzielt man, wenn man die Verb. mit Mitteln behandelt, welche einerseits wasserentziehend und andererseits umlagernd wirken. Solche Mittel sind z. B. Essigsäureanhydrid oder wss. Alkalien.

Kl. 78a. Nr. 181489 vom 22/10. 1905. [21/2. 1907].

The eastern dynamite company, Wilmington (V. St. A.), *Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung*. Die langsame Abscheidung des Nitroglycerins aus dem Säuregemisch wird verursacht durch einen Gehalt des letzteren an *gallertartigen Silicaten*, bzw. solcher *Kieselsäure*, welche die Emulsion unterstützen. Um die Abscheidung zu beschleunigen, wird nun dem Nitriergemisch oder dessen Bestandteilen *Flußsäure*, zweckmäßig ihrer Alkalisalze, zugesetzt, wodurch der Gehalt des Nitriergemisches an gallertartiger Kieselsäure gebunden und die Dauer des Emulsionszustandes wesentlich verkürzt wird.

Kl. 78a. Nr. 181754 vom 22/2. 1906. [28/2. 1907].

Conrad Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Tetranitrodiglycerin*. Erhitzt man das gewöhnliche *Glycerin* des Handels unter gewöhnlichem Druck längere Zeit, etwa 5–6 Stunden, zum Sieden derart, daß das W. abdestilliert, die Glycerindämpfe sich aber wieder verdichten, so bildet sich *Diglycerin* als wasserhelle, sehr süße Fl., die sehr süß schmeckt wie Glycerin und ebenso begierig W. aus der Luft anzieht. Nitriert liefert sie eine sähfl., schwach gelbe Fl., die unl. in W., ll. in organischen Solventien ist u. das *Tetranitrodiglycerin* von der Formel $C_6H_4N_4O_{12}$ ist. Mit Kieselgur im Verhältnis 25 : 75 vermischt und unter den Prüfungsbedingungen für Gurdynamit in TRAUZschen Bleiblock geschossen, ergab es eine Ausbauschung von 348 cem (Nitroglycerin, unter den gleichen Bedingungen geschossen, bewirkt eine Ausbauschung von 398 cem). Es ist schwer zum Krystallisieren zu bringen und erstarrt erheblich schwieriger als Nitroglycerin und wirkt, letzterem zugesetzt, in der Art, daß es auch dessen *Gefrierbarkeit* vermindert. Solche schwer gefrierende Gemenge kann man nicht nur durch Zusatz von *Tetranitrodiglycerin* zu Nitroglycerin erzielen, sondern auch durch Nitrierung eines Gemisches von Glycerin und Diglycerin, das man in der beschriebenen Weise durch Erhitzen von Glycerin erhalten kann.

Kl. 78a. Nr. 182030 vom 21/6. 1903. [13/3. 1907].

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Erhöhung der Plastizität von Nitroglycerinsprengstoffen mit 30–40% gelatinisiertem Nitroglycerin*. Die schwächeren *Gelatinedynamite* mit nur 30–40% gelatinisiertem Nitroglycerin besitzen nicht die nötige Plastizität, um in den gebräuchlichen Patroniermaschinen patroniert werden zu können. Diese wird nun dadurch erreicht, daß der *Sprenggelatine* während ihrer Herst. ganz oder teilweise in W. l. amorphe *Kohlehydrate* (*Stärke*, *Dextrin*, *Gummiarten* und dergleichen) an Stelle der üblichen, wasserunl. Kohlenstoffträger zugesetzt werden, so daß die aus dem Nitroglycerin

und der Kollodiumwolle entstehende Gelatine durch die in und mit ihr gleichzeitig erwärmten, aufquellenden Kohlehydrate verlängert wird.

Kl. 80b. Nr. 181504 vom 28/9. 1905. [22/2. 1907].

Christoph Thümmel, Hof, Bayern, *Verfahren zum Härten von Dach- und Wandbekleidungsplatten aus Zement und ähnlichen Bindemitteln sowie Faserstoffen mittels Kieselfluorwasserstoffsäure*. Die Härtung erfolgt in der Weise, daß die einzelnen in bekannter Weise auf der Pappmaschine hergestellten papierdünnen Lagen der Zementfasermasse beim Aufwickeln auf den Pappmaschinenzylinder mit *Kieselfluorwasserstoffsäure* übersprüht werden, so daß das sich bildende Kieselfluorcalcium als Kitt- und Härtungsmittel für die einzelnen Lagen der Platte dient.

Kl. 80b. Nr. 181644 vom 3/10. 1905. [22/2. 1907].

Alwine Olschewsky geb. Heydemann, Coswig i. A., *Verfahren zur Herstellung wasserdichter und säurebeständiger Kalksandsteine*. Die Kalksandsteine werden bei der Formgebung mit *Asphaltbelag* versehen und dann gedämpft.

Kl. 89c. Nr. 180620 vom 29/4. 1905. [25/1. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentes 346856 vom 7/10. 1904 gewährt.)

Auguste Pagniez, Caudry, Frankreich, *Verfahren und Apparat zur andauernden Saturation von Zuckersaft*. Nach dem neuen Verf. wird der gekalkte Zuckersaft durch die unter geringem Druck eingeführte Kohlensäure oder schweflige S. emulgiert, indem sich das Gas in der Fl. in einer großen Menge von äußerst kleinen Bläschen verteilt. Hierdurch wird eine starke Abnahme der D. der Fl. herbeigeführt. Dies hat zur Folge, daß die emulgierte Fl. wegen ihres Dichteunterschiedes gegenüber dem mit Kalk behandelten Saft in einem Rohr, in welchem die Emulsion erzeugt wird, aufsteigt. Während der Aufwärtsbewegung des Saftes wirkt das emulgierte Gas auf den Zuckersaft ein u. saturiert ihn. Diese Wirkung kann noch dadurch unterstützt werden, daß man die Emulsion auch nach dem Verlassen des Rohres eine Zeitlang zusammenhält, indem man sie sich z. B. in einem anderen Rohre im geschlossenen Strom nach abwärts bewegen läßt.

Kl. 89k. Nr. 180830 vom 29/3. 1906. [6/2. 1907].

The Arabol Manufacturing Co., New-York, *Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen*. Dieses Verf. besteht hauptsächlich darin, trockene Handelsstärke mit einem fl. *KW-stoff*, welcher unl. in W. ist, oder aber mit fl. in W. unl. Derivaten von KW-stoffen zu mischen, die gegenüber Stärke chemisch unwirksam sind. Zu diesem Gemisch wird *Ätskali* hinzugesetzt und der KW-stoff schließlich durch Verdampfung abgeschieden.

Um eine neutrale Stärke mit ähnlichen Eigenschaften zu erhalten, wird eine entsprechende Menge einer S., vorteilhaft irgend einer organischen S., z. B. von Essigsäure, Citronensäure, Kleesäure oder Weinsäure oder wss. Lsgg. dieser SS. der, z. B. mit *Kohlenstofftetrachlorid*, welches am besten geeignet ist, versetzten Stärke und ungefähr 1 Stunde später das Ätskali hinzugefügt und alsdann event. das Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert. Die so hergestellte Stärke, gleichviel ob sie neutral oder alkalisch ist, zerplatzt, sobald sie in Berührung mit W. kommt und *quillt* leicht in k. W. derart auf, daß sie eine klebrige M. bildet, die dem Tragantgummi ähnlich und für die meisten Zwecke geeignet ist, für welche der Tragantgummi benutzt wird.

Schluß der Redaktion: den 24. Juni 1907.



Paul Bunge, Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

[126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderen Ehrenpreis von Fr. 500.—. Weltausstellung Paris 1900 Grand Prix. Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Prix.

—• Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. —•

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6.

Demnächst erscheint:

Generalregister

über die Jahrgänge 1902—1906 des

Chemischen Zentralblatts,

bearbeitet von A. Hesse und I. Bloch.

Bestellungen erbitten R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.

Knet & Misch- Maschinen



für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie

Draiswerke

G. m. b. H.

Mannheim-Waldhof

[127]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,

Freiberg i. Sa.

Chemikalien

für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

**Braunstein bis 95 %
Flussspat, Witherit**
und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] BERLIN SW. 61, Gitschinerstr. 14.

Nachsichtung v. Patenten, Gebrauchsmustern
und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

**Ideen, Erfindungen und
Patente kauft**

Chiffre K. B. 77 Rud. Wesse, Frankfurt a. M. [188]



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [138]
chemische und technische Artikel, Laboratorien-Utensilien etc.

Gegründet 1908 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen.

Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation

für technische und chirurgische Zwecke.

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Soeben wurde vollständig durch Erscheinen der zweiten Hälfte die

Fünfte Auflage

der

Theoretischen Chemie

vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik.

Von Dr. Walter Nernst,

o. ö. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie
an der Universität Berlin.

Mit 49 Textabbildungen. gr. 8°. 1907. geh. M. 18.60; in Leinwand geb. M. 20.—

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

**Sämtliche Rohmaterialien für die chemische
und chemisch-technische Industrie.**

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester
und flüssiger Form. [163]

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÖSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Van den Broek (A.), α -Teilchen u. period. System der Elemente 201.
Freundlich (H.), Kolloidfällung und Adsorption 201.
White (W. P.), Konstanz der Thermoelemente 202.
Rohland (P.), Ionen- und chromophore Indicatorentheorie 202.
Baerwald (H.), Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei tiefen Tempp. 202.
Radorf (G.), Dissoziations-theorie und Lichtabsorption 202.
Wilson (W.), Lichtelektr. Entladung u. durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen 203.
Lumière (A. u. L.) u. Seyewetz (A.), Rolle der Alkalien in den organ. Entwicklern 203.
Laemmel (R.), Spezif. Wärmen fester Grundstoffe 204.

Anorganische Chemie.

Müller (E.) u. Schellhaas (H.), Rolle der Caroschen Säure bei der elektrol. B. der Überschwefelsäure und ihrer Salze 204.

Lebeau (P.), Einw. von Fluor auf Se; Selen-tetrafluorid 205.
Geuter (P.), Beim P auftretende Emissions-spektren 205.
Smith (G. Mc Ph.), Reversible Metallfällung in wss. Lsgg. 206.
Boudouard (O.), Tonerdekalksilicate 206.
Barbieri (G. A.), Darst. der Cerisalze; Cerijodat 206.
Bjerrum (N.) Chromchlorid 207.
Job (A.), Spontane Oxydation des Kobalt-hydrats in alkal. Lsg. 208.
Bellucci (I.) und Clavari (E.), Höheres Nickeloxyd 209.
Mathers (F. C.), At-Gew. des Indiums 209.
Schenck (R.) und Rassbach (W.), Chem. Gleichgewichte bei der Rk. zwischen PbS und seinen Oxydationsprodd. 209.
Horn (D. W.), Kupferammoniumsalze 211.
von der Seipen (W.), Flammenspektrum des Sn 211.
Guichard (M.), Redukt. der Molybdänsäure in Lsg. durch Mo; Titrierung der reduzierenden Lsgg. durch Permanganat 211.

Faber (P.), Sechswertiges Ti 211.
 Prandtl (W.) u. Rosenthal (O.), Komplexe
 Verbb. des fünfwert. Vanadins mit vier-
 wertigen Elementen 212.
 Paal (C.) u. Amberger (C.), Katalyt. Wrkkg.
 kolloidaler Metalle der Pt-Gruppe 213.
 Paal (C.) u. Gerum (J.), Katalyt. Wrkkg.
 kolloidaler Metalle der Pt-Gruppe 213.
 Vigouroux (É.), Ni-Sn-Legierungen 214.

Organische Chemie.

Briner (E.) und Cardoso (E.), Kompressi-
 bilitäten und Dampfspannungen v. Gemischen
 von Methyläther und SO_2 214.
 Delacre (M.), Tertiärer Pinakolinalkohol 214.
 Harries (C.) u. Türk (H. O.), Nonylaldehyd-
 semicarbazone 215.
 Ciamician (G.) und Silber (P.), Chem.
 Lichtwirkungen 115.
 Twitchell (E.), Reagens in der Chemie der
 Fette 216.
 Perkin sen. (W. H.), Magnet. Rotation des
 Hexatriens; Beziehung zum Benzol etc. u.
 Refraktion 216.
 Perkin jun. (W. H.), Simonsen (J. L.)
 u. Perkin sen. (W. H.), Einw. von Tri-
 brompropan auf Natriummalonester 218.
 Perkin jun. (W. H.), Simonsen (J. L.),
 Perkin sen. (W. H.) u. Baly (E. C. C.),
 B. von δ -Heptadiin- β -carbonsäure (ψ -m-
 Tolylsäure) 221.
 Gardner (Th. E.), Perkin jun. (W. H.)
 u. Perkin sen. (W. H.), Einw. von Tri-
 brompropan auf Natriumacetessigester 222.
 Bauer (B.), Oxalsäureimidechloride 223.
 Phelps (I. K.) und Hubbard (J. L.), Ver-
 esterung der Bernsteinsäure 224.
 Stokes (H. N.) u. Cain (J. R.), Sulfocyan-
 säure 225.
 Dixon (A. E.) u. Taylor (J.), Acyl- ψ -deri-
 vate der Iminothiocarbaminsäure und ihre
 Isomeren 226.
 Bamberger (E.), Umlagerungen der Aryl-
 hydroxylamine und der Chinole 228.
 Bamberger (E.) und Frei (J.), Einw. von
 Äthyl- und methylalkoholischer H_2SO_4 auf
 asymm. m-Xylolhydroxylamin 229.
 Bamberger (E.), Frei (J.) u. Hartmann
 (A.), Einw. Äthyl- u. methylalkohol. H_2SO_4
 auf asymm. m-Xylolhydroxylamin 230.
 Bamberger (E.) und Frei (J.), Einw. von
 Fettalkoholen auf 2,4-Dimethylchinol bei
 Ggw. v. konz. H_2SO_4 231.
 Bamberger (E.) u. Brun (J.), Einw. von
 alkohol. H_2SO_4 auf 2,4-Dimethylchinol 232.
 Bamberger (E.) u. Frei (J.), Umlagerungen
 des 2,4-Dimethylchinoläthyläthers 233.
 Wahl (A.), Benzoylglucoseäthylester 233.
 Reverdin (F.), 3-Nitro-4-dimethylamino-i-
 benzoessäure 233.
 Rimini (E.) u. Olivari (F.), Myristicin 234.
 Hoering (P.), Dibromide der Piperonylacryl-
 säure und ihres Äthylesters 234.
 Wallach (O.), Carbonsäuren cyclischer Kohlen-
 wasserstoffe und deren Abwandlungsprodd.
 236. — Verhalten der Nitrite primärer

Basen und Ringerweiterung carbocyclischer
 Systeme 237.

Findlay (A.) und Hickmans (E. M.), Ge-
 frierpunktkurven der Mandelsäuremethylester 237.

Mc Kenzie (A.) und Thompson (H. B.),
 Verseifungsgeschwindigkeiten der l-Menthyl-
 und l-Bornylester der stereoisomeren Mandel-
 säuren 238.

Pickard (R. H.) und Kenyon (J.), Verbb.
 des Cineols, Diphenyloxyds, der Nitroso-
 verbb. und der Carbamide mit Säuren und
 Salzen 239.

Rimini (E.) und Olivari (F.), Fenchon in
 der Ebullioskopie 241.

Rodié (J.), Öl von *Juniperus phoenicea* 241.

Blasdale (W. C.), Äth. Öl des pacif. Lebens-
 baumes 241.

Barrowcliff (M.), V. eines d-Menthons im
 Äth. Öl von American Pennyroyal 242.

Goldberg (I.) und Nimerovsky (M.),
 Triphenylamin und Triphenylamin-carbon-
 säure 243.

Schmidt (J.) u. Söll (J.), Konstit. u. Körper-
 farbe bei Phenanthrenchinonabkömmlingen.
 244.

Lewin (L.), Miethe (A.) u. Stenger (E.),
 Durch Photographie nachweisbare spektrale
 Eigenschaften der Blutfarbstoffe etc. 245.

Power (F. B.) u. Tutin (F.), Konstit. des
 Homoeriodictyols; kristallisierte Substanz
 aus Eriodictyonblättern 246.

Forster (M. O.) und Fiers (H. E.), p-Oxy-
 phenylazoimid 247. — Oxime des Cam-
 phorylsemicarbazids und -azoimids 249.

Stollé (R.), N-Aminotriazole (a. -Dihydro-
 tetrasine) 250.

Ruhemann (S.), Einw. v. Oxalsäureäthylester
 auf Thioacetanilid u. seine Homologen 252.

Ullmann (F.) und Maag (R.), N-Phenyl-
 acridiniumverbb. 254.

Bogert (M. T.) u. Seil (H. A.), 2,3-Dialkyl-
 4-chinasolone und die bei der Alkylierung
 von 2-Alkyl-4-chinasolonen (2-Alkyl-4-oxi-
 chinazolin) entstehenden Prodd. 255.

Barbier (Ph.) u. Sisley (P.), Aposafrasin
 und Homologe 257.

Fischer (Emil), Spinnenseide 258.

Physiologische Chemie.

Mouneyrat (A.), Eisen im pflanzl. u. tier.
 Gewebe 258.

Schindelmeyer (J.), Früchte von *Cornus*
mas 259.

Bertrand (G.) u. Rivkind (L.), Verteilung
 des Vicianins und seiner Diastase in den
 Körnern der Leguminosen 259.

Charabot (E.) u. Laloue (G.), Verteilung
 der Terpenverbb. zwischen den verschied.
 Organen der perennierenden Pflanze 259.

Lohmann (A.), Verteilung des blutdruck-
 herabsetzenden Cholins in der Nebenniere
 259.

Magnan (A.), Pigmente der Batrachier 259.

Gärungschemie und Bakteriologie.

- Ide (M.), Wildiers Bios 260.
Reisch (R.), Entstehung des Glycerins bei der alkohol. Gärung 260.
Manoilow (E.), Wrkg. der Ni-Salze auf Mikroorganismen 260.
Wehmer (C.), Aspergillusarten 260.
Rouge (E.), Lactarius sanguifluus Fr. u. die Lipase 261.
Rullmann (W.), Säurebildung durch Oldium lactis 261.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Burr (A.), Ziegenmilch 261.
Fynn (E.), Milch 262.
Samarani (F.), Wrkg. der Milchfermente bei der Käsefabrikation 262.
Mensio (C.), Weinbereitung mit SO_2 262. — Verhalten des SO_2 während der Weinbereitung 262. — Wrkg. von SO_2 u. H_2SO_4 auf Weinsäuren und ihre Alkalinität 263.
Quartaroli (A.), Bindungszustand d. Mineralsäuren und der organ. SS. im Wein 263.
Ackermann (D.) und Kutscher (Fr.), Krabbenextrakt 263. 264.

Mineralogische und geologische Chemie.

- Krusch (P.), Einteilung der Erze 264.
v. Pálffy (M.), Goldvorkommen im Siebenbürgischen Erzgebirge 265.
Neuberg (C.), Entstehung des Erdöls; künstl. Darst. von opt.-akt. Petroleum 265.

Analytische Chemie.

- Schloesser (W.) u. Grimm (C.), Prüfung von gasanalyt. Geräten 266.
Osterried, Maischapparat 266.
James (C.), Trennung von Yttererden 267.
Stokes (H. N.) u. Cain (J. R.), Colorimetr. Best. des Fe, bes. in chem. Reagenzien 267.
Walton jr. (J. H.), Colorimetr. Best. des Ti 268.
Wdowiszewski (H.), Titanbest. in Ferrotitan 268.
Lind (S. C.) und Trueblood (B. C.), Alkalimetr. Best. von Wo im Stahl 269.

Schidrowitz (Ph.), Best. des Fuselöles in destillierten Fl. 270.

Heinze (B.), Wrkg. des CS_2 auf Boden, Organismen und Pflanzenwachstum 270.

Walker (P. H.), Best. der reduzierenden Zucker 270.

Cochran (C. B.), Inversion von Rohrzucker durch saures Mercurinitrat 270.

Dubois (W. L.), Best. von Lactose u. Butterfett in Milchsokolade 271.

Schardinger (F.), Verhalten von Weizen- und Roggenmehl zu Methylenblau und zu Stärkekleister; B. höherer Alkohole durch hitzebeständige Mikroorganismen aus Weizenmehl 271.

Düggeli (M.), Bakteriolog. Charakterisierung der verschied. Typen der Milchgärprobe 272.

Leberle, Ermittlung des Stärkewertes der Gerste durch Polarisation 273.

Walbum (L. E.), Nachweis der Verfälschung des Copaivabalsams mit Kolophonium 273.

Technische Chemie.

Steinitzer (F.), Ermittlung der Durchlässigkeit von Form- und Kernsanden 274.

Wedding (H.), Einheitsl. Benennung von Eisen u. Stahl bei Materialprüfungen 274.

Guillet (L.), Konstit. und Eigenschaften der Borstahl 274.

Freundlich (H.) u. Losev (G.), Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern 274.

Granger (A.), Verwendung von KMnO_4 zur Entfernung des Natriumhyposulfit in der Photographie 275.

Patente.

Knoll & Co., Darst. von Narcein- u. Homonarceinderivaten 276*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. v. C,C-Dialkylbarbitursäuren 276*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren 276*.

Namenregister.

- Ackermann, D. 263.
264.
Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 276.
Amberger, C. 213.
Baerwald, H. 202.
Baly, E. C. C. 221.
Bamberger, E. 228.
229. 230. 231. 232.
233.
Barbier, Ph. 257.
Barbieri, G. A. 207.
Barrowcliff, M. 242.
Bauer, R. 223.
Bellucci, I. 209.
Bertrand, G. 259.
Bjerrum, N. 207.
Blasdale, W. C. 241.
Bogert, M. T. 255.
Boudouard, O. 206.
Briner, E. 214.
Brun, J. 232.
Burr, A. 261.
Cain, J. R. 225. 267.
Cardoso, E. 214.

- Charabot, E. 259.
Ciamicián, G. 215.
Clavari, E. 209.
Cochran, C. B. 270.
Delacré, M. 214.
Dixon, A. E. 226.
Dubois, W. L. 271.
Düggeli, M. 272.
Faber, P. 211.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 276.
Fierz, H. E. 247. 249.
Findlay, A. 237.
Fischer, E. 258.
Forster, M. O. 247.
249.
Frei, J. 229. 230. 231.
233.
Freundlich, H. 201.
274.
Fynn, E. 262.
Gardner, Th. E. 222.
Gerum, J. 213.
Geuter, P. 205.
Goldberg, I. 243.

- Granger, A. 275.
 Grimm, C. 266.
 Guichard, M. 211.
 Guillet, L. 274.
 Harries, C. 215.
 Hartmann, A. 230.
 Heinse, B. 270.
 Hickmans, E. M. 237.
 Hoering, P. 235.
 Horn, D. W. 211.
 Hubbard, J. L. 224.
 Ide, M. 260.
 James, C. 267.
 Job, A. 208.
 Kenyon, J. 239.
 Knoll & Co. 276.
 Krusch, P. 264.
 Kutscher, F. 263. 264.
 Laemmel, R. 204.
 Laloue, G. 259.
 Lebeau, P. 205.
 Leberle 273.
 Lewin, L. 245.
 Lind, S. C. 269.
 Lohmann, A. 259.
 Losev, G. 274.
 Lumière, A. 203.
 Lumière, L. 203.
 Maag, R. 254.
 Mc Kenzie, A. 238.
 Magnan, A. 259.
 Manoilow, E. 260.
 Mathers, F. C. 209.
 Mensio, C. 262. 263.
 Miethke, A. 245.
 Mouneyrat, A. 258.
 Müller, E. 204.
 Neuberg, C. 265.
 Nimerovsky, M. 243.
 Olivari, F. 234. 241.
 Osterried 266.
 Paal, C. 213.
 v. Pálffy, M. 265.
 Perkin jun., W. H.
 218. 221. 222.
 Perkin sen., W. H.
 216. 220. 221. 222.
 Phelps, I. K. 224.
 Pickard, R. H. 239.
 Power, F. B. 246.
 Prandtl, W. 212.
 Quartaroli, A. 263.
 Rassbach, W. 209.
 Reisch, R. 260.
 Reverdin, F. 233.
 Rimini, E. 234. 241.
 Rivkind, L. 259.
 Rodié, J. 241.
 Rohland, P. 202.
 Rosenthal, O. 213.
 Rouge, E. 261.
 Rudolf, G. 202.
 Ruhemann, S. 252.
 Rullmann, W. 261.
 Samarani, F. 262.
 Scharfing, F. 271.
 Schellhaas, H. 204.
 Schenck, R. 209.
 Schidrowsky, Ph. 270.
 Schindelmeyer, J. 259.
 Schloesser, W. 266.
 Seil, H. A. 255.
 von der Seipen, W.
 211.
 Seyewitz, A. 203.
 Silber, P. 215.
 Simonsen, J. L. 218.
 221.
 Sisley, P. 257.
 Smith, G. McPh. 206.
 Söll, J. 244.
 Steinitzer, F. 274.
 Stenger, E. 245.
 Stokes, H. N. 225.
 267.
 Stollé, R. 250.
 Taylor, J. 226.
 Thompson, H. B. 238.
 Trueblood, B. C. 269.
 Türk, H. O. 215.
 Tutin, F. 246.
 Twithell, E. 216.
 Ullmann, F. 254.
 Van den Broek, A. 201.
 Vigoureux, E. 214.
 Wahl, A. 233.
 Walbum, L. E. 273.
 Walker, P. H. 270.
 Wallach, O. 236. 237.
 Walton, jr., J. H. 268.
 Wdowiszewski, H. 268.
 Wedding, H. 274.
 Wehmer, C. 260.
 White, W. P. 202.
 Wilson, W. 203.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

4. Juli 1907.

- 8a. C. 15868. Gewebe, Verfahren zum Entsaftern nitrierter —. Emil Callenberg, Hagen i. W. 2/2. 1907.
 8m. E. 11635. Wolle, Verfahren zum Beizen von — und anderen tierischen Fasern mit chromsauren und milchsäuren Salzen. August Eihardt Böhm, Dietmannsried bei Kempten, Allgäu. 4/4. 1906.
 12l. B. 44455. Hydride, Verfahren zur Darstellung von — aus Metallsalzen mit Hilfe von Wasserstoff. Dr. Wilhelm Borchers und Erich Beck, Aachen. 29/10. 1906.
 12l. C. 15898. Arsen, Verfahren zum Entfernen des — aus Flüssigkeiten und Gasen; Zus. z. Anm. C. 15287. Chemische Fabrik Griessheim-Elektron, Frankfurt a. M. 11/2. 1907.
 12f. F. 22821. Natriumhydrosulfhydrat, Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26/9. 1906.
 12o. C. 15075. 6-Aminodiacetyl-2,4-diamino-1-phenol, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 8/11. 1906.
 12o. F. 21174. Alkohole der hydroaromatischen Reihe, Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/1. 1906.
 12o. V. 6776. p-Aminophenylarsinsäure, Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der —. Kuratorium der Georg u. Franziska Speyer'schen Studienstiftung, Frankfurt a. M. 4/10. 1906.
 17g. L. 17972. Luft, Verfahren zur Zerlegung von — in Stickstoff und Sauerstoff. René J. Levy, Paris. 26/8. 1903.
 34l. G. 28790. Gefäße zur Aufnahme flüchtiger und leicht entzündbarer Flüssigkeiten mit gemeinsam bewegten Einlaß- und Auslaßverschlüssen. Charles William Girsch, New York. 20/10. 1906.

Klasse:

- 39b. R. 22654. Gummiartiger Stoff, Verfahren zur Gewinnung eines — aus Ölen oder Fetten der Karlikarten und der Butterbaumrinne. Roeca, Tassy & de Roux, Marseille. 25/4. 1906.
 40c. K. 38826. Anoden aus Ferrosilicium. Richard Krause, Rixdorf. 1/2. 1907.
 78b. A. 14142. Zündmasse ohne giftige Metallverbindungen für überall entsündliche Zündhölzer. Akt.-Ges. Union, Vereinigte Zündholz- und Wische-Fabriken, Augsburg. 28/1. 1907.
 80b. Sch. 26574. Steinmasse, Verfahren zur Herstellung einer — aus Sorelszement und Füllstoffen. Jean Schmitz & Zündt, Köln. 15/11. 1906.

8. Juli 1907.

- 8l. H. 89601. Alkalisuperoxydpatrone; Zus. z. Anm. H. 89586. Dr. Max Haase, Berlin. 3/1. 1907.
 12a. U. 2951. Flüssigkeiten, Vorrichtung zum Destillieren und Verdampfen von — im Vakuum. Oscar Unglaub, Pendleton, Salford, Gracisch Lancaster, Engl. 7/9. 1906.
 12a. C. 15803. Wassergas oder Gichtgas, Verfahren zum Anreichern von —. Felix Capron, Barcelona. 12/1. 1906.
 12e. K. 32990. Flüssigkeiten, Vorrichtung zur gegenseitigen unmittelbaren Beeinflussung von — und Gasen oder Dämpfen. Heinrich Koppers, Essen, Ruhr. 9/10. 1906.
 12l. B. 42920. Schwefel, Verfahren zur Entfernung des — aus den bei der Leuchtgasfabrikation benutzten Reinigungsanlagen; Zus. z. Pat. 178020. Joseph Jules Marie Bégin, Nantua. 25/4. 1906.
 12f. F. 28082. Schwefelsäurefabrikation, Bleikammer für die —. Louis Georges Froment, Brüssel. 27/2. 1907.
 12l. G. 28220. Stickstoffoxyde, Ofen zur Erzeugung von — aus Luft im elektrischen Lichtbogen mit von außen gekühlter Lichtbogenkammer und an

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 8.

17. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Van den Broek, Das α -Teilchen und das periodische System der Elemente.
Nach den neuesten Messungen von RUTHERFORD besitzt das α -Teilchen das At.-Gew. 2. Ein solches „Alphon“ kann als Urelement gedacht werden, obwohl die Atomgewichte der einzelnen Elemente durchaus nicht ganze Vielfache von 2 sind. Jedem Element kann ein Multiplum von 2 zugeordnet werden, von dem sich sein At.-Gew. nur um ein geringes unterscheidet. Allerdings betragen diese Abweichungen im Maximum 17%. Andererseits heben sich diese Abweichungen bei der Summierung aller Atomgewichte vollständig heraus. Auf 0 = 16 bezogen, ist nämlich die Summe aller Atomgewichte = 7723,65, die Summe der entsprechenden Multipla von 2 = 7728, also nur um 0,06% verschieden. Man kann also schließen, daß die Elemente nur sekundäre Abänderungen von Aggregaten von Alphenen sind. (Ann. der Physik [4] 23. 199—203. 28/5. [11/3.] Noordwyk.) SACKUR.

Herbert Freundlich, Über Kolloidfällung und Adsorption (cf. S. 7). Setzt man einem Sol einen Elektrolyten zu, so hört die BROWNSCHE Bewegung der suspendierten Teilchen, die die Stabilität des Sole bestimmt, auf. Für den Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit (nach Sinn und Größe) und Stabilität, sowie für die Adsorption der fällenden Elektrolyte durch die Flocken werden Versuchsreihen wiedergegeben, ebenso für das Fällungsvermögen verschiedener Elektrolyte.

Die von der Gewichtseinheit des adsorbierenden Stoffes adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ ist nicht der Konzentration der Lag. c proportional, sondern es gilt die Gleichung

$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}}$, wo α und $\frac{1}{p}$ Konstanten sind. $\frac{1}{p}$ liegt durchweg zwischen den Werten 0,1 und 0,4. Das Gesetz gilt für die Adsorption von Molekeln und von Ionen. Zwei Stoffe, also auch zwei Ionen, werden in erster Annäherung unabhängig voneinander adsorbiert. Die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, ist von der Natur der adsorbierenden Körper in weitgehendem Maße unabhängig. Die von den Flocken aufgenommene Ionenmenge ist von der Gesamtmenge des zur Fällung zugefügten Elektrolyten unabhängig. In erster Annäherung geht der Fällungswert γ vermindert um die adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ der Konzentration c parallel.

$\frac{x}{m}$, für Blutkohle bestimmt, und das Fällungsvermögen, für As₂S₃, bestimmt, gehen deutlich parallel, falls das Kation stärker adsorbiert wird als das Anion. Ist, wie bei organischen Salzen der Leichtmetalle, das Gegenteil der Fall, so wird die zum Füllen nötige Konzentration des Kations um so größer, je mehr das Anion den Platz an der Oberfläche fortnimmt. Kaliumformiat fällt stärker als

Acetat, dieses stärker als Citrat, weil das Citratanion das adsorbierbarste, das Formiatanion das am wenigsten stark adsorbierte ist. Der dritte Fall, daß Anion und Kation gleich stark adsorbiert werden, läßt sich bei geringer Neigung zur Adsorption leicht auf die vorigen Fälle zurückführen.

Die Arbeitshypothese des Vf. erlaubt, die sehr verwickelten Verhältnisse der Elektrolytfällung von einem einheitlichen Standpunkte zu übersehen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 321—31. Mai. [12/3.] Leipzig.) W. A. ROTH-Greifswald.

Walter P. White, *Die Konstans der Thermolemente*. (Physikal. Ztschr. 8. 325—38. 15/5. — C. 1907. I. 1086.) SACKUR.

P. Rohland, *Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie*. HANTZSCH bemerkte in einer Arbeit über Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1090; C. 1906. I. 1546) zu der Arbeit des Vf. über einige neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge (Chem.-Ztg. 29. 599; C. 1905. II. 538), Vf. habe sich ohne Berücksichtigung der Arbeiten HANTZSCHs gegen die von STIEGLITZ entwickelten Theorien der Indicatoren gewendet. Hierzu bemerkt Vf., daß die von HANTZSCH gegebenen Tatsachen Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades seien wie die Annahme der Indicatorentheorie. Tatsache ist nur, daß z. B. Phenolphthalein in saurer Lsg. farblos, in schwach alkalischer rot, in stark alkal. farblos, in wiederum durch W. verd. rot gefärbt ist. Im Anschluß hieran rekapituliert Vf. die Einwendungen aus seiner oben angesprochenen Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2172—74. 8/6. [27/3.] Stuttgart. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

H. Baerwald, *Über die Adsorption von Gasen durch Holakohle bei tiefen Temperaturen*. Zu den Versuchen dienten verschiedene Sorten von Kohle, und zwar Kohle aus Cocosnußkern, -schale, Lindenholz und Holundermark, die sich durch Porosität sehr beträchtlich unterschieden. Es wurde sowohl die Gasabgabe bei hohen Temperaturen wie die Aufnahme bei tiefen untersucht. Bei den ersten Vers. ließ der Vf. zuerst die Kohle bei Zimmertemperatur sich mit dem betr. Gase, nämlich H₂, O₂, Luft, N₂ und Kohlendioxyd sättigen und erhitze dann auf konstante Temperatur, bis kein Gas mehr abgegeben wurde. Es ergab sich, daß sich auch bei 500° keine vollständige Entgasung erzielen ließ. Die permanenten Gase verhalten sich ziemlich gleichartig, nur CO₂ nimmt eine Sonderstellung ein, offenbar weil die Adsorption in der Nähe ihres kritischen Punktes erfolgt war. Adsorption und Abgabe verläuft um so rascher, je poröser die Kohle ist, weil die Diffusion im Innern für die Geschwindigkeit maßgebend ist. Bei den Adsorptionsversuchen wurde die Kohle zuerst über 500° erhitzt und dann einer Temperatur von 20 bis —180° in Ggw. des Gases ausgesetzt. Nach etwa 10 Minuten hatte sich stets Gleichgewicht eingestellt, und die pro cem Kohle aufgenommene Gasmenge konnte als Funktion der Temperatur dargestellt werden. Die entsprechenden Kurven steigen erst flach, dann sehr steil mit sinkender Temperatur. Der steile Ast beginnt bei um so tieferer Temperatur, je schwerer das betr. Gas kondensierbar ist. Kohle ist der einzige bekannte Stoff, bei dem die Aufnahmefähigkeit für Gase so stark von der Temperatur abhängig ist. Besondere Vers. des Vf. zeigten, daß Palladium und Platinasbest bei der Temperatur der fl. Luft nur wenig mehr Wasserstoff okkludieren als bei Zimmertemperatur. (Ann. der Physik [4] 23. 84 bis 106. 28/5. [29/3.] Freiburg i. B. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. Rudolf, *Die Dissociationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption*. Wenn das BEERsche Gesetz gilt, muß für gefärbte Lsgg. der Extinktionskoeffizient

proportional der Konzentration sein. Ist aber der gefärbte Stoff ein Ion, so muß er sich bei wachsender Verdünnung im Sinne fortschreitender Dissoziation ändern. Eine entsprechende Änderung erfährt er nach den Verss. von VIERORDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 34. 1872) in Legg. von Eisenrhodanid, in denen nur die ungespaltene Molekel die Farbe verursacht, und ebenso in sehr verdünnten Legg. von Fuchsin, in denen das Kation der Träger der Farbe ist. In den letzteren kann man den Dissoziationsgrad aus der Veränderung des Extinktionskoeffizienten berechnen und erhält eine sehr gute Bestätigung des OSTWALDSchen Verdünnungsgesetzes; des ist bemerkenswert, weil die Leitfähigkeitsmethode in solch verdünnten Legg. ($< 1/250000$ n.) vollständige Dissoziation anzeigen würde. Es folgt also, daß die Lichtabsorption gerade wie die Potentialmessung zur Unters. äußerst verdünnter Legg. geeignet ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 24—28. Jan. 1907. [Dex. 1906]. London.) SACKUR.

W. Wilson, *Lichtelektrische Entladung und durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen*. Bekanntlich besteht der Hallwachseffekt in einer Abgabe von freien Elektronen; es ist daher anzunehmen, daß auch die Leitfähigkeit eines Leiters durch Bestrahlung begünstigt wird. Bei Metallen hat BÄDEKER einen solchen Zusammenhang nicht nachweisen können (Leipz. Ber. 55. 198. 1903), offenbar, weil der Einfluß der Bestrahlung bei diesen guten Leitern zu gering ist. Dagegen gelang es dem Vf., im Jodsilber einen Stoff zu finden, dessen Leitfähigkeit durch Bestrahlung erhöht wird, und der gleichzeitig einen starken photoelektrischen Effekt zeigt. Dieser letztere ist im Vakuum bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht etwa 11 mal so stark wie bei dem als Vergleichssubstanz gewählten Bleisuperoxyd, während metallisches Silber nur einen etwa 3,5 mal so starken Effekt zeigt wie dieses. Durch violettes Licht konnte jedoch keine merkliche Entladung des AgJ erhalten werden. Die Empfindlichkeit gegen ultravioletttes Licht wurde durch Zusatz eines Salzes, z. B. Calciumnitrat, noch erheblich gesteigert. Das Leitvermögen von AgJ wird dagegen durch violettes Licht viel stärker beinflusst, als durch das ultraviolette. Diese Differenz wird verständlich, wenn man bedenkt, daß ja der Hallwachseffekt sehr große Elektronengeschwindigkeiten, eine Erhöhung des Leitvermögens jedoch nur geringe verlangt. Bei gekörnten oder granulären Schichten von Silber u. Jodsilber wird das Leitvermögen durch ultraviolette Bestrahlung vermehrt, und zwar wahrscheinlich parallel der entladenden Wrkg. An einem Isolator, Schellack, konnte keine Entladung durch ultravioletttes Licht erhalten werden, doch möglicherweise nur, weil dieser Stoff ein relativ geringes Absorptionsvermögen für diese Strahlen besitzt. In dünnen Schichten auf Metall aufgetragen, läßt Schellack den lichtelektrischen Strom hindurch. (Ann. der Physik [4] 23. 107—30. 28/5. [27/3.] Leipz. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Beitrag zum Studium der Rolle der Alkalien in den organischen Entwicklern*. Nach den bisherigen Ansichten besteht die Wirksamkeit der Alkalien in der Neutralisation des bei der Entw. frei werdenden Bromwasserstoffs. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß zu einem wirksamen Entwickler viel mehr Alkali zugesetzt werden muß, als die Theorie erfordern würde. Zur Unters. dieser Frage wurde bei einer Reihe von stark belichteten Platten die Menge des reduzierten Silbers quantitativ bestimmt und dann versucht, ob man mit der entsprechenden Menge freien Alkalis die gleichbelichteten Platten entwickeln könnte. Dies gelang nicht, vielmehr wuchs die reduzierende Kraft des Entwicklers bis zu einem Maximum. Die verschiedenen Entwickler, selbst Isomere wie Hydrochinon und Brenscatechin, bedürfen ganz verschiedener Mengen Alkali.

Die kaustischen Alkalien wirken in gleicher Weise, die Carbonate reduzieren schwächer.

Ferner wurde die reduzierende Kraft verschiedener Entwickler in äquivalenten Mengen verglichen, die die gleiche Menge Alkali enthielten. Diese ist je nach der Substanz verschieden, durch wachsenden Alkalizusatz erhält man jedoch Legg, deren reduzierende Kraft unabhängig von der Formel des Entwicklers wird. Auf diese Weise wurde nach wachsenden Mengen Alkali geordnet, folgende Reihe der gebräuchlichen Entwickler erhalten: Metachinon, Metol-Hydrochinon, Paramidophenol, Paraphenylendiamin, Hydramin, Pyrogallol, Hydrochinon, Brenskatechin, Metol, Eikonogen, Edinol, Adurol, Glycin. Stets ist die zur Entw. notwendige Menge des betreffenden Stoffes viel größer als die Menge des reduzierten Silbers. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 126—37. April. [6/L.] SACKUR.

Rudolf Laemmle, *Bemerkungen über die spezifischen Wärmen fester Grundstoffe.* (Forts. von Ann. der Physik [4] 16. 551; C. 1905. I. 1075.) Das DULONG-PETTISCHE Gesetz kann nicht gelten, weil man die spezifischen Wärmen der verschiedenen Elemente bei vergleichbaren Temperaturen vergleichen muß. Als solche sind die Schmelzpunkte zu wählen, und man kann daher vergleichbare Temperaturen definieren als Quotienten von Temperatur zu Schmelztemperatur, beides absolut gerechnet. Eine Zusammenstellung ergibt dann, daß bei den meisten Elementen tatsächlich die Atomwärme die gleiche ist, und zwar für die vergleichbare Temperatur $\frac{1}{2}$, etwa 6—7, für die Schmelztemperatur selbst etwa 9—10. Die Annahme von WEBER, daß sich die Atomwärmen aller Elemente mit höherer Temperatur dem Werte 6,4 nähern, ist also falsch. Wahrscheinlich kann man die Atomwärme darstellen durch eine Funktion:

$$A \cdot \sigma = A_0 + A_1 \frac{\Theta}{T} + A_2 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \dots$$

Hier sind die Größen A_0, A_1 etc. für alle Elemente die gleichen Zahlenwerte. Θ ist die absolute Temperatur und T der Schmelzpunkt; daraus folgt, daß die „Vorwärme“, d. h. die Wärmemenge, die vom Nullpunkt bis zum Schmelzpunkte zugeführt werden muß, für alle Elemente konstant ist. Die RICHARZschen Erklärungen für die Abweichungen vom DULONG-PETTISCHEN Gesetz werden hinfällig, weil sie auf unrichtigen Tatsachen beruhen. (Ann. der Physik [4] 23. 61—72. 28/5. [18/3.] Zürich.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Erich Müller und Hugo Schellhaas, *Die Rolle der Caro'schen Säure bei der elektrolytischen Bildung der Überschwefelsäure und ihrer Salze.* Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure die Ausbeute an Überschwefelsäure mit der Zeit abnimmt. Als Ursache wird die B. von CARO'scher S. angenommen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben die Vff. eine systematische Unters. der Elektrolysenprodd. der Schwefelsäure vorgenommen u. gleichzeitig die Ausbeute an aktivem Sauerstoff im ganzen, wie an Überschwefelsäure, CARO'scher S. und Wasserstoff-superoxyd einzeln bestimmt. Das analytische Verf. war im wesentlichen dasselbe, das schon von FOERSTER u. seinen Schülern angewendet worden war. Zunächst ergab sich, daß das H_2O_2 praktisch stets zu vernachlässigen ist; ferner, daß entsprechend den oben erwähnten Erfahrungen die Ausbeute im Verlaufe der Elektrolyse abnimmt, daß sie aber anfänglich ein Maximum durchläuft. Die Menge der gebildeten Übersäure und der CARO'schen S. steigt stetig, u. zwar geht die letztere

mit dem Sinken der Stromausbeute parallel. Diese entsteht nämlich wahrscheinlich einerseits aus der Überschwefelsäure nach der Gleichung:



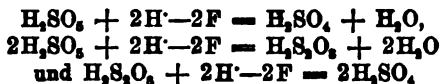
andererseits wird sie anodisch zersetzt nach:



Nimmt man nun an, daß primär an der Anode nur $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gebildet wird, so wird es begreiflich, daß mit wachsender Versuchsdauer immer mehr Übersäure in der Zeiteinheit verschwindet, bis ihre Gesamtmenge konstant bleibt, und die Stromausbeute daher gleich Null wird. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde das Anodenpotential während des Stromdurchganges gegen die Desinormalelektrode bestimmt. Entsprechend der Konzentration der Überschwefelsäure steigt es zunächst u. wird dann konstant.

Es wurde ferner der Einfluß von Zusätzen untersucht, die das Anodenpotential erhöhen und die CAROSCHE S. zerstören. In diesem Sinne wirken Flußsäure, SO_3 , H_2S u. HCl , die letzteren 3 unter gleichzeitiger Reduktion der CAROSCHEN S. Auch eine Reihe von Kationen (Sulfate von K, Na, NH_4 , Al, Mg) begünstigen ebenso wie Flußsäure die Ausbeute, ohne chemisch auf die CAROSCHE S. einzuwirken. Aus diesen Tatsachen lassen sich daher einige Regeln für die günstige technische Darst. von Persulfaten ableiten, die durch weitere Vers. bestätigt werden.

Ein völlig sicheres Verständnis des Anodenvorganges könnte erst gewonnen werden, wenn es gelänge, die Oxydationspotentiale der Vorgänge:



messen könnte. Doch wurden keine konstanten Werte erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 257—80. 31/5. [17/4.] Stuttg. Lab. f. Elektrochemie u. techn. Chemie der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Paul Lebeau, *Einwirkung von Fluor auf Selen. Selenitetetrafluorid*. Fluor reagiert auf Selen in Kupfergefäßen bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von Selenitetetrafluorid, SeF_4 . Farblose, an der Luft stark rauchende Fl., Kp. etwas oberhalb 100° ; erstarrt bei -80° zu einer weißen Krystallm., greift Glas energisch an. Der Dampf des SeF_4 färbt die Flamme des Bunsenbrenners intensiv blau. Durch W. wird das Tetrafluorid im Sinne der Gleichung: $\text{SeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HF}$ zers. Mit überschüssigem Fluor reagiert die Verb. nicht, ebensowenig mit Jod, welches sich in der Fl. etwas mit roter Farbe löst. S, As, B, Si, C werden durch das SeF_4 bei dessen Kp. nicht angegriffen, weißer P setzt sich mit dem SeF_4 zu Se und Phosphorfluorid um. Durch die Alkalimetalle wird das Tetrafluorid zers. Hg wird bei gewöhnlicher Temperatur durch das SeF_4 angegriffen. — Die von PRIDEAUX (Journ. Chem. Soc. London 89. 316; C. 1906. I. 1524) beschriebene, in Glasgefäßen gewonnene, gasförmige Verb. dürfte ein *Selenoxyfluorid* gewesen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1042—44. [15/5.]) DÜSTERBEHN.

Peter Geuter, *Über die beim Phosphor auftretenden Emissionspektren*. Das Linienspektrum des Phosphors wurde im Kohlebogen mittels geschmolzenem Kaliumphosphat, im GEISLERSCHEN Rohr u. im elektrischen Funken erzeugt. Die photographische Aufnahme erfolgte nach der im KAYERSCHEN Institute üblichen Methode. Das Bogenspektrum erwies sich als von den Versuchsbedingungen unabhängig, die beiden ändern jedoch nicht. Von besonderem Einfluß ist eine in den Stromkreis

geschaltete Selbstinduktion, sowie eine Funkenstrecke. Entgegen früheren Beobachtungen macht eine starke Selbstinduktion, wie dies für Metalle schon bekannt war, das Funkenspektrum dem Bogenspektrum ähnlich. Auch die Bandenspektren sind je nach der Herstellungsweise verschieden; zu ihrer Erzeugung diente die Flamme, der Lichtbogen und das GEISLERsche Rohr. Die beobachtete Mannigfaltigkeit ist ziemlich groß, die Einzelergebnisse lassen sich daher im Referat nicht wiedergeben. Im Original sind sie in ausführlichen Tabellen niedergelegt. Sämtliche Bandengruppen der GEISLERschen Röhre, sowie die kurzwelligen Gruppen im Bogen- und Flammenspektrum sind neu. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 1—23. Jan. u. 33—60. Febr. Bonn, Phys. Inst. der Univ.) SACKUR.

George Mc Phail Smith, *Über reversible Metallfällung in wässrigen Lösungen*. Nach einer kurzen Übersicht über frühere Arbeiten betr. die gegenseitige Ausfällung von Metallen und die Konstitution der Amalgame berichtet der Vf. über seine eigenen Vers. mit den Amalgamen der Alkalien u. Erdalkalien. Die Amalgame von Na, K und Li wurden aus den Komponenten hergestellt, die von Ba u. Sr durch Schütteln von Na-Amalgamen mit den gesättigten Lsgg. der entsprechenden Chloride, und Ca-Amalgam durch Elektrolyse von einer gesättigten Ca-Acetat-Lösung. Bei den Fällungsversuchen wird das Amalgam mit der betr. Lsg. längere Zeit in einem Becherglas unter häufigem Umschütteln behandelt, dann die Lsg. abgegossen, das Amalgam mehrmals dekantiert u. schließlich mit verd. HCl zersetzt. Die Spannungsreihe der untersuchten Metalle ist: K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg. Man hätte daher erwarten sollen, daß jedes dieser Metalle das folgende aus seinen Lsgg. vollständig ausfällt, vorausgesetzt, daß die Amalgame als einfache Lsgg. der einatomigen Metalle aufzufassen sind; außerdem ist allerdings noch die Ionenkonzentration der Lsg. entsprechend der NERNSTschen Formel zu berücksichtigen. Im Gegensatz hierzu ergab sich jedoch in der Regel eine wechselseitige Ausfällung der Metalle durcheinander, so daß die Spannungsreihe die folgende: Mg, Li, Ca, K, Na, Sr, Ba zu sein scheint. Daraus kann man schließen, daß die Metalle in Hg nicht einfach gelöst sind, sondern in Form von Verbb. MeHg_m , und zwar scheint die Stabilität dieser Metallquecksilberverbb. für die Alkalien in der Reihe: Li, K, Na und für die Erdalkalien in der Reihe: Ca, Sr, Ba zu wachsen. Äquimolekulare Lsgg. von NaCl und HCl wirken auf die Amalgame von Na, K u. Li bis zu dem gleichen Gleichgewicht ein. (Amer. Chem. Journ. 37. 506—42. Mai 1907. [20/12. 1906.] Urbana, Illinois.) SACKUR.

O. Boudouard, *Über die Tonerdekalksilicate*. Die systematische Unters. der Schmelzbarkeit der Tonerdesilicate hatte es dem Vf. ermöglicht, unsere bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiete in ein Dreiecksdiagramm einzutragen. Die so gewonnene Schmelzbarkeitsoberfläche zeigt 2 Erhebungen, welche den Temperaturen 1510 u. 1500° u. den Silicaten $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ u. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{CaO}$ entsprechen. Um zu entscheiden, ob diese Zuss. diejenigen bestimmter Verbb. seien, hat Vf. Schmelzen von SiO_2 , Al_2O_3 und CaO auf mikrographischem und chemischem Wege untersucht u. zunächst festgestellt, daß eine Verb. von der Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ in der Tat existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1047—49. [13/5.])

DÜSTERBECK.

G. A. Barbieri, *Über eine neue Darstellungsmethode der Cerisalse und über das Cerijodat*. Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 395; C. 1907. I. 1529) konnte zeigen, daß Cerosalse sich durch konz. HNO_3 zu Cerisalsen oxydieren lassen. Diese Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn a) das Cerosalz l. in HNO_3 , b) die S. des Cerosalzes nicht flüchtig ist und nicht mit HNO_3 reagiert und c) das entstehende Cerisalz unl. oder wl. in HNO_3 ist. Analog wie das Ammoniumceri-

nitrat lassen sich mittels HNO_3 auch die (bereits bekannten) *Doppelnitrate*, $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ u. $\text{Ca}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ gewinnen. Aber auch Cerojodat läßt sich durch Erhitzen mit HNO_3 , D. 1,4, in das bisher noch nicht beschriebene *Cerijodat* verwandeln, dessen Darst. noch einfacher durch Erhitzen von 800 ccm HNO_3 , D. 1,4, die in Lsg. 7,8 g Jodsäure und 5 g Ceronitrathydrat enthalten, im Sandbade geschieht. Gelbe Krystalle, $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$, unl. in W., aber darin schon in der Kälte, mehr in der Wärme hydrolysierbar; 100 ccm HNO_3 lösen sd. 0,34 g Jodat; aus den HNO_3 -Lsgg. unzers. krystallisierend. Mit H_2SO_4 angesäuertes H_2O_2 setzt Jod frei, während bekanntlich HJO_2 und Jodate (vgl. TANATAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1015; C. 99. I. 1100) H_2O_2 unverändert zers. Auch wenige Tropfen von Cerosulfat-, bezw. Ceronitratlsgg. vermögen aus einer Lsg. von Jodsäure und H_2O_2 (mit H_2SO_4 angesäuert) Jod freizumachen, in konz. w. Lsgg. geht die Rk. sogar sehr heftig vor sich. Im Gegensatz zum Cer geben *Lanthan-, Neodym-, Yttrium-, Samarium- und Erbium-salze* diese Rk. nicht, wohl aber Manganosalze. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 644—47. 21/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromichlorid. Erste Mitteilung*. Vf. untersucht die Umwandlung von grünem Chromichlorid, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder *Dichlorochromichlorid*, in dessen Lsgg. nur ein Cl-Atom ionisiert ist, in das blaue Chromichlorid oder Hexaquo-chromichlorid, das alle Cl-Atome ionogen gebunden enthält. Das grüne Dichlorochromichlorid wird nach WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1579; C. 1901. II. 168) dargestellt; das blaue Chromichlorid nach einer neuen Methode, durch Fällen einer Lsg. von violetterm Chrominitrat mit HCl und Waschen der Chloridkrystalle mit Aceton.

Zunächst wird die Hydrolyse des blauen Chromichlorids durch Potentialmessung einer H-Elektrode in Lsgg. des Chlorids bestimmt. Für die Hydrolysenkonstante K ergibt sich sehr gute Konstanz, wenn angenommen wird, daß die Hydrolyse nach der Gleichung $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrCl}_2\text{OH} + \text{HCl}$ verläuft. Auch aus der abnorm starken Vergrößerung der molekularen Leitfähigkeit, die die Lsgg. des Chlorids beim Verdünnen zeigen, wird K bestimmt. Es ergibt sich nach beiden Methoden in guter Übereinstimmung für 25° $K = 0,90 \cdot 10^{-4}$. Aus der Änderung von K mit der Temperatur (zwischen 0 und 25°) wird die Wärmetönung obiger Rk. zu $q = 9600$ cal. berechnet. Der Vergleich mit der Hydrolyse von AlCl_3 und FeCl_3 zeigt, daß die K -Werte in der Reihenfolge Al, Cr, Fe steigen. — Das Hydrolysenprod. CrCl_2OH erhält man auch als in W. l., grünes, basisches Chlorid durch Zusatz von 1 Mol. NaOH zu einer Lsg. von blauem CrCl_3 .

Die Hydrolyse von grünem Dichlorochromichlorid wird gleichfalls nach der elektrometrischen und der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Da die Lsgg. unbeständig sind, ist die erreichbare Genauigkeit hier nur gering. Der Mittelwert für die Hydrolysenkonstante K bei 25° ist $4 \cdot 10^{-4}$.

Die Umwandlung des grünen Dichlorochromichlorids in blaues Chromichlorid in verdünnten Lösungen, die schon von RECOURA u. a. beobachtet worden war, wird durch Leitfähigkeitsmessung verfolgt, indem angenommen wird, daß die chemische Änderung proportional der Änderung der Leitfähigkeit vor sich geht. Die Umwandlung wird nach einigen Tagen nahezu vollständig, die schließlich erhaltene Lsg. ist praktisch identisch mit einer Lsg. von blauem Chromichlorid. Aus den Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit geht hervor, daß die Umwandlung über ein Zwischenprod. verläuft: offenbar wird aus dem grünen Chlorid nach folgendem Schema:

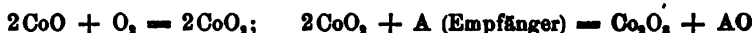


erst *Monochlorchromichlorid* gebildet, das dann in das blaue Chlorid übergeht. Die kinetischen Messungen in W., KCl-Lsg., NaCl-Lsg., HCl und HNO₃ zeigen ferner, daß Säuren die Reaktion katalytisch verzögern. HNO₃ wirkt wie HCl; es sind also die H-Ionen, die verzögernd wirken. Die Abhängigkeit der beiden Geschwindigkeitskonstanten obiger Rk. k_1 und k_2 von der Menge s freier Säure läßt sich durch die Formeln $k_1 = a + b/s$ und $k_2 = c/s + d/s^2$ wiedergeben, worin a, b, c, d Konstanten sind. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Chlorids in rein wässriger Lsg. stimmt mit diesen Formeln, wenn für s die wegen Hydrolyse der Chloride in der Lsg. vorhandene Säuremenge eingesetzt wird. Die Temperaturkoeffizienten von k_1 und von k_2 pro 10° (gemessen zwischen 1 und 25°) sind etwa 4. Dieser abnorm hohe Wert, sowie die obigen Formeln für die negativ katalytische Wrkg. der H-Ionen erklären sich, wenn man annimmt, daß die Chloride selbst nicht so schnell umgewandelt werden als ihre basischen Hydrolysenprodd. CrClOH, CrCl₂OH, sowie das hypothetische CrCl(OH)₂. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 336—83. 14/5. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab. und Leipsig. Physik.-chem. Inst.) BRILL.

André Job, Spontane Oxydation des Kobalthydrats in alkalischer Lösung. Mischt man gleiche Volumina 50%ig. Natriumtartrat-, 30%ig. Kobaltsulfat- und 30%ig. NaOH-Lsg., so löst sich das anfangs ausfallende Kobalthydrat rasch wieder auf, u. man erhält eine violett-rötliche Fl., die sich beim Schütteln mit Luft, besser noch mit O, immer intensiver grün färbt. Beim Studium des quantitativen Verlaufs dieser Oxydation wurde die Beobachtung gemacht, daß die Menge an absorbiertem O ständig zunahm, während die O-Menge, welche von dem Co zurückgehalten wurde, eine begrenzte war. Die organische Fl. trat also ebenfalls in Rk., indem sie die grüne Kobaltverb. reduzierte und einen Teil des Co im zweiwertigen Zustande erhielt, welcher sich unaufhörlich oxydierte u. der Fl. den O abtrat. Diese Wrkg. der organischen Fl. wurde dadurch aufgehoben, daß man der Tartratlsg. $\frac{1}{2}$ Volumen Glycerin zusetzte. Die O-Aufnahme durch diese neue Fl. war nunmehr eine begrenzte, u. zwar nahm diese Grenze mit der Menge des zugesetzten NaOH bis zu einem Maximum zu, welches bei der oben angegebenen NaOH-Menge erreicht war.

Unter diesen Versuchsbedingungen wird von 2 At. Co 1 At. O zurückgehalten, die entstehende Verb. entspricht also der Zus. Co₂O₃. Das Gasvolumen zeigt aber gleichzeitig die Absorption von 2 At. O an, so daß auch jetzt noch die organische Fl. mit in Rk. tritt, doch wirkt sie nicht mehr auf das oxydierte Co, sondern lediglich als Empfänger während der Oxydation selbst.

Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Erscheinungen der spontanen Oxydation beim Fe u. Ce. Nach der von MANCHOT für das Fe aufgestellten Hypothese könnte man diese Oxydationserscheinungen mit der intermediären B. eines Oxyds CoO₂, nach der von ENGLER u. GINSBERG für das Ce angenommenen Hypothese mit einer Zers. des W. und einer vorübergehenden B. von H₂O₂ auf Kosten des freien O erklären. Die erstere Hypothese:



erscheint dem Vf. die wahrscheinlichere zu sein, einmal weil ein Kobaltdioxyd tatsächlich existiert, ferner weil das Manganohydrat unter den gleichen Bedingungen ebenfalls zuerst das Dioxyd MnO₂ und weiterhin ein Manganisalz bildet.

Diese Kobalt- und Manganohydratlsgg. vermögen ebenfalls NO zu fixieren. Während sich jedoch die Manganfl. mindestens fünfmal rascher oxydieren, als die Kobaltfl., fixieren diese das NO mindestens sechsmal schneller, als die ersteren. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1044—47. [13/5*.] DÜSTERBEHN.

I. Belluoci u. E. Clavari, *Neue Untersuchungen über das höhere Nickeloxyd.* Vff. fanden ihre früheren Angaben (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. II. 234; Gaz. chim. ital. 36. I. 158; C. 1905. II. 1156; 1906. I. 1145) sowie die von **BELLUOCI u. RUBENI** (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 778; C. 1907. I. 793) bestätigt. Während das Oxyd $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekanntlich im trockenen Zustande sehr beständig ist, findet sich kein Nickelhydrat, das trocken den Oxydationsgrad Ni_2O_3 aufweist; vielmehr wurde der O-Gehalt stets, je nach dem Grade der Trocknung, mehr oder weniger nahe der Formel NiO ermittelt. Vff. verweisen noch auf die Unterss. von **BAGLEY** (Chem. News 39. 81) hin, aus denen auch die Unbeständigkeit von Ni_2O_3 hervorgeht. Die Angaben von **ZEDNER** (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 809; 12. 463; C. 1906. I. 17; II. 583) und **H. RIESENFELD** (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 621; C. 1906. II. 1032) haben auch erneute Verss. der Vff. nicht bestätigen können. So ergab ein vorher an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Nickelhydrat, das bereits in diesem Zustande das Verhältnis: $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,8$, also niedriger als Ni_2O_3 entsprechend, zeigte, nach dem Trocknen bei $200\text{--}220^\circ$ a) an der Luft (wie **RIESENFELD** angibt) oder b) im O-Strom die Zahlen $\text{Ni} : \text{O}$ a) $10 : 10,32$ und b) $10 : 10,61$, d. h., es nähert sich bei dieser Temperatur schon fast der Zus. von NiO . Ebenso beobachteten Vff. bei einem Nickelhydrat, das feucht das Verhältnis: $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 14,45$ aufwies, a) im Vakuum über H_2SO_4 völlig getrocknet $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,26$, b) 1 Monat unter destilliertem W. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,83$, c) mit konz. KOH behandelt u. dann an der Luft auf Tonteller getrocknet, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,77$, d) im Pt-Gefäß am Rückflußkühler mit W. gekocht, nach 12 Stunden, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,32$, nach 30 Stunden, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 12,19$ und nach 60 Stdn., $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 10,39$. Ein feuchtes *Kobalthydrat* ($\text{Co} : \text{O} = 10 : 15,07$) zeigte dagegen nach 36-stdg. Kochen unter denselben Bedingungen noch das Verhältnis: $\text{Co} : \text{O} = 10 : 14,04$. Das Nickeloxyd verhält sich also, entgegen dem Kobalt, eher wie das PdO , dessen frisch gefälltes Hydrat PdO , aq. nach **WÖHLER u. KÖNIG** (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 332; C. 1905. II. 1079) beim Kochen mit W. leicht zu PdO , aq. reduziert wird. Weitere im Gange befindliche Unterss. über die Sulfosalze von Kobalt und Nickel bestätigen offenbar den großen Unterschied in dem Verhalten der höheren Oxyde des Nickels und Kobalts, worüber Mitteilungen folgen sollen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 647—54. 21/4. Rom. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) **ROTH-Cöthen.**

Frank Curry Mathers, *Über das Atomgewicht des Indiums.* Vf. hat das Atomgewicht des Indiums aus den Verhältnissen $\text{InCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ und $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$ neu bestimmt. Bei der Best. des Verhältnisses $\text{InCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ wurde als Mittel von 6 Bestst. für das Atomgewicht der Wert 114,88 (Maximum 114,96, Minimum 114,80) ermittelt. Bei dem Verhältnis $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$ dagegen beträgt der als Mittel von 6 Bestst. berechnete Wert 114,86 (Maximum 114,89, Minimum 114,81.) Da bei der Fällung und Wägung von AgCl die Löslichkeit dieser Substanz eine unvermeidliche Fehlerquelle bildet, hält Vf. die bei der Best. des Verhältnisses $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$ erhaltenen Resultate für genauer. Die Mittelwerte zeigen aber bei beiden Verhältnissen eine sehr große Übereinstimmung. Auf Grund dieser Ergebnisse empfiehlt Vf. für das Atomgewicht des Indiums die Annahme des Wertes 114,9. Betreffs der bei der Reinigung der Materialien getroffenen Maßnahmen und der Einzelheiten in der Ausführung der Bestst. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 485—95. April. [Jan.] Cornell Univ.) **ALEXANDER.**

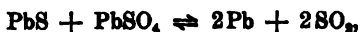
Rudolf Schenck und W. Rassbach, *Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten.* Zwischen Blei-

sulfid und seinen Oxydationsprodd. können sich vier verschiedene univariante Gleichgewichte herstellen:



Vff. stellen fest, welche von diesen Gleichgewichten beobachtbar sind, u. messen bei den experimentell zugänglichen die Abhängigkeit der SO_2 -Reaktionstension von der Temperatur. Die Vers. wurden im einseitig geschlossenen Porzellanrohr — oder unterhalb 700° im Jenenser Verbrennungsrohr — mittels des HERAEUSschen Widerstandsofens ausgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch nach LE CHATELIER, die Druckmessung durch ein Manometer, das mit dem Erhitzungsgefäß capillar verbunden war. Letzteres wurde vor der Erhitzung evakuiert.

Erhitzen von PbS , PbSO_4 und Pb führt für einen Temperaturbereich von 600 – 800° schnell zu dem exakt bestimmbar Gleichgewicht:



während Erhitzen von PbS , PbO u. Pb bei der Umkehrung der Rk. durch Abkühlung nach vorhergegangener Erhitzung bei denselben Temperaturen stets andere SO_2 -Drucke gibt, als bei ansteigender Temperatur, eine Erscheinung, die wahrscheinlich durch die Löslichkeit des PbS in Pb und die Einw. von SO_2 auf PbO (Bildung von PbSO_4 und PbS), die eine Lösung von PbSO_4 in PbO veranlaßt, hervorgerufen ist. Vff. formulieren deshalb das Oxydgleichgewicht:



wobei in Klammern die gelösten Stoffe stehen.

Erhitzen von PbS , PbSO_4 , PbO gibt bei SO_2 -Drucken bis zu einer Atmosphäre kein Gleichgewicht, ebensowenig liefert Pb , PbO und PbSO_4 besondere neue Gleichgewichte.

Bei graphischer Darst. der Temperatur- SO_2 -Druckkurven für PbS , PbSO_4 , Pb und PbS , PbO , Pb erhält man für die zweite Kombination zwei Kurven, eine bei steigender, eine bei fallender Temperatur ermittelte, so daß die im ganzen resultierenden drei Kurven die Darstellungsebene in vier Felder teilen. Im ersten können PbS , PbSO_4 , im letzten PbS , Pb ohne Rk. nebeneinander bestehen, während in den beiden mittleren PbS , PbO koexistent sind, in dem einen PbO gesättigt an PbSO_4 , in dem andern ungesättigt. Handelt es sich um die Darst. des Metalls, so sind die Bedingungen des letzten Feldes die günstigsten; soll PbO gewonnen werden (Prozeß von HUNTINGTON und HEBERLEIN), so gelten die Bedingungen bei den mittleren Feldern.

Diese Folgerungen wurden an folgenden Fällen geprüft und bestätigt:

a) Einwirkung von SO_2 auf Pb unter den Bedingungen der einzelnen Diagrammfelder.

b) Zersetzung des Sulfats durch viel Pb in Gegenwart von PbS .

c) Einwirkung von SO_2 auf PbO .

Vor allem wird erkannt, daß für die Rkk. zwischen PbSO_4 , PbO , PbS , Pb u. SO_2 nicht allein die Temperatur und der SO_2 -Druck, sondern auch die Löslichkeit des Sulfats im Oxyd einerseits und die des Sulfids im Metall andererseits maßgebend ist.

Aus den SO_2 -Gleichgewichtsdrucken des Systems:



und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur berechnen Vff. die Reaktionswärme der Rk.: $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$, nach der VAN'T HOFFschen Gleichung:

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-q}{RT^2}$ u. finden pro Mol SO_2 , bezw. Pb für $615-723^\circ$ 34330—40360 Cal., während sich aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe 41200 Cal. berechnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2185—2201. 8/6. [13/4.]) LÖB.

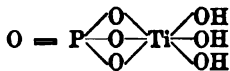
David W. Horn, *Über einige Kupferammoniumsalse. III.* (Forts. von Amer. Chem. Journ. 35. 271; C. 1906. I. 1485). Bis jetzt sind Kupferammoniumsalse von der Zus. $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot n\text{NH}_3$ bekannt, wobei n die Werte 1, 2, 4, 5, 6 annehmen kann. Einen Einblick in die Bildungsbedingungen der einzelnen Salze kann man nur gewinnen, wenn man die Gleichgewichtsverhältnisse der einzelnen festen Verbb. mit wss. Lsgg. verschiedener Konzentration studiert. Zur Vereinfachung wurde ein Salz gewählt, das ohne Krystallwasser krystallisiert, nämlich das *Rhodanid*, von dem die beiden Doppelsalze $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ u. $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bekannt sind. Kupferrhodanid wurde bei 25° mit NH_3 -Lsgg. verschiedener Konzentration bis zum eintretenden Gleichgewicht geschüttelt und die Lsgg. dann auf NH_3 u. SCN' analysiert. Trägt man den NH_3 -Gehalt als Abszisse, das gelöste Rhodanid als Ordinate auf, so erhält man eine Kurve mit einem Knickpunkt, an dem die beiden oben erwähnten Salze im Gleichgewicht miteinander u. den betr. Lsg. stehen. Spezifische Gewichtsbest. ergaben, daß diese Gleichgewichtslsg. die maximale Dichte besitzt. Auch bei 40° besitzt die Löslichkeitskurve einen analogen Knickpunkt. Die gesamten Existenzfelder der beiden Salze kann man am besten nach der Phasenregel in einer Raumfigur in der üblichen Weise übersehen. Das Doppelsalz mit 2 Mol. NH_3 wird am besten durch Auflösen von $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ in verd. NH_3 -Lsg. und Eindunsten an der Luft oder über Schwefelsäure erhalten. Es ist in reinem W. nicht löslich. Die Krystalle sind wahrscheinlich orthorhombisch. Das Tetrammoniakat wird erhalten durch Vermischen folgender 2 Lsgg., die auf 60° erwärmt werden: 250 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 800 ccm H_2O und 300 ccm NH_3 -Lsg. von der D. 0,9 und 162 g NH_4CNS in 200 ccm H_2O und 100 ccm NH_3 -Lsg. von der D. 0,9. Der entstehende Nd. wird rasch filtriert. Das Salz ist unbeständig an der Luft, da es einem merklichen NH_3 -Dampfdruck besitzt. (Amer. Chem. Journ. 37. 467—83. Mai 1907. [Nov. 1906.] Chem. Lab. Bryn Mawr College.) SACKUR.

Wilhelm von der Seipen, *Über das Flammenspektrum des Zinns.* Als Lichtquelle diente eine Leuchtgas-Sauerstoffgebläseflamme, in welche metallisches Zinnpulver oder Zinnasche mittels kleiner Papierröhrchen hineingeschoben wurde. Es ist nicht sicher, ob das erhaltene Bandenspektrum dem Zinn oder seinem Oxyd zuzuschreiben ist. Die DESLANDRESSchen Gesetze wurden nur zum Teil bestätigt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 69—85. März 1907. [22/12. 1906.] Bonn. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Marcel Guichard, *Über die Reduktion der Molybdänsäure in Lösung durch das Molybdän und über die Titrierung der reduzierenden Lösungen durch Permanganat.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 223.) Nachzutragen ist folgendes. Als notwendige Folge der Annahme, daß das Molybdändioxyd keine Salze zu bilden vermag, muß man dem *blauen Molybdänoxyd* an Stelle der bisherigen Formel $\text{MoO}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Konstitution $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuerteilen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 446—48. 5/5. Paris. Lab. f. angew. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Paul Faber, *Über das Wesen des sechswertigen Titans.* Nach einem historischen Rückblick über die Zus. der durch H_2O_2 erhaltenen höherwertigen Pertitanverbb. teilt Vf. zunächst seine Reduktionsverss. mit, welche er an selbethergestellten

reinsten mit H_2O , jedesmal oxydierten Titansulfatlgg. mit einer großen Zahl der verschiedensten Reduktionsmittel angestellt hat; er fand, daß sich die Übertitansäure dabei wie Wasserstoffsuperoxyd verhält mit dem Unterschiede, daß die Rkk. etwas weniger energisch wie bei diesem verlaufen. Auch ist Übertitansäure ebenso wie H_2O , in stark saurer Lsg. beständiger als bei Ggw. von wenig S. In gleicher Weise wie konzentrierte H_2SO_4 auf H_2O , zersetzend einwirkt, zerlegt sie auch Pertitansäurelgg. unter Entfärbung und Sauerstoffentw. besonders rasch in der Wärme. Daher nimmt Vf. an, daß die B. der rotgelben Pertitanverb. durch Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd zu erklären sein, und daß in ihr zwei Hydroxylgruppen vorhanden sein müssen; deren Beständigkeit ist etwas größer als im H_2O_2 , da sie in der Pertitansäure den stark sauren Schwefelsäureresten benachbart sind. Als Beweis für diese Annahme dient das Acetat und Phosphat des sechswertigen Titans. Das Acetat wurde sowohl bei Einw. von Aceton auf oxydierte Titansulfatlgg., wie beim Kochen einer stark verdünnten oxydierten Titansulfatlgg., welche mit Ammoniak versetzt war, mit Essigsäure als gelber, schlecht filtrierbarer Nd. erhalten; derselbe ist l. in Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, unl. in Essigsäure. Bei niederen Temperaturen ist die Verb. beständig, bei höheren dagegen zersetzt sie sich, beim Erhitzen erwies sie sich als heftig explosiv; eine Konstitutionsbest. war daher nicht möglich. Offenbar hat sich das H_2O_2 an das beim Kochen ausfallende basische Acetat angelagert. — Das Phosphat wurde gewonnen durch Zusatz von Natriumphosphat zu einer schwefelsauren Lsg. der Pertitansäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen als gelber Nd., dessen Beständigkeits- u. Löslichkeitsverhältnisse ungefähr die gleichen wie bei Acetat sind, ohne jedoch explosiv zu sein; es läßt sich im Gegensatz zum Acetat leicht filtrieren und gut auswaschen. Der Analyse zufolge kommt ihm die nebenstehende Konstitution zu. — In beiden Verb. tritt Titan nicht als S., sondern mehr als Base auf, es ist daher in den höheren Verb. nicht als Übertitansäure, sondern besser als Trioxyd zu bezeichnen, dessen Hydrat von CLASSEN nachgewiesen war. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 277—91. Mai. Berlin.)



DITTRICH.

Wilhelm Prandtl u. O. Rosenthal, *Über komplexe Verbindungen des fünfwertigen Vanadins mit vierwertigen Elementen*. II. Mitteilung. Verbindungen von Natriumstannat mit Natriumorthovanadat, Natriumorthophosphat und Natriumorthoarseniat. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1305; C. 1905. I. 1492.) Neutralisiert man eine Lsg. von Natriumorthovanadat, die durch SnCl_4 gelb gefärbt ist, so fällt ein flockiger Nd. aus. Dieser entsteht auch aus Mischungen von Natriumstannat und -vanadat durch Säuren, ist in Säuren und Alkalien l. und wird durch W. zers. Aus der Lsg. dieses gelben Stannivanadats in h. konz. NaOH-Lauge scheiden sich weiße, seidenglänzende Nadeln aus, die gleichfalls Sn, Vd und Na und durchschnittlich gegen 50% Krystallwasser enthalten. Die Verb. entstehen auch aus Natriumstannat und -orthovanadat oder aus einer Schmelze von SnO_2 , V_2O_5 und NaOH. Die weißen, nadelförmigen Krystalle sind Verb. der Komponenten und werden als Natriumstannatvanadate bezeichnet. Es sind folgende Verb. isoliert worden: $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$. Häufig erhält man isomorphe Mischungen dieser Salze, sie sind doppelbrechende, rhombische, durchsichtige, farblose Nadeln von aragonitähnlichem Habitus. Die Salze bilden leicht übersättigte Lsgg., verwittern an der Luft, nehmen leicht CO_2 auf. K- oder NH_4 -Salze konnten nicht erhalten werden, aber Verb. des Stannats mit Phosphat und Arseniat. Analogie zeigen die Minerale *Dahlit*, $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und *Staffelit*, $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Experimentelles. $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Gelbes Stannivanadat, das viel freies Stannihydroxyd enthält, wurde mit viel überschüssiger NaOH -Lsg. gekocht. Die filtrierte Lsg. schied Krystalle obiger Zus. aus. — $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$. Eine Lsg. von Natriumstannat wurde mit so viel SnCl_4 versetzt, daß die Mischung beim Neutralisieren kein gel. V mehr enthält. Der gelbe Nd. wurde in h. NaOH -Lsg. gelöst. — $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$. B. aus einer Schmelze von 15 g SnO_2 , 25 g V_2O_5 und 80 g NaOH , die in W. gel. wurde. Über Vers. sur Darst. von Phosphaten und Arsenaten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2125—33. 11/5. [15/4.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) MEUSSER.

C. Paal u. Conrad Amberger, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. I.* Die Vff. verwandten zu ihren Unters. Präparate, die sie nach den in den früheren Mitteilungen (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1392; C. 1907. I. 1396) angegebenen Verf. dargestellt hatten, und die zum Teil schon $\frac{1}{2}$ Jahr alt waren. Da die Präparate nach späteren Beobachtungen leicht O aufnehmen, so wurden sie in festem Zustande durch Einwirkung von H_2 elementar regeneriert. Die Lsgg. der kolloidalen Edelmetalle Os, Pd, Pt, Ir wurden dann in Verdünnungen von 1 Grammatom in 700, 7000, 70000, 700000 l W. in der von BREDIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 798; C. 1904. I. 983) befolgten Weise auf ihre katalytisch zers. Wrkg. auf Lsgg. von H_2O_2 (1 g-Molekül: 22 l W.) untersucht. Es wurden die nach 1', 20', 120', 1200' noch unzers. Mengen H_2O_2 durch Titration mit Kaliumpermanganatlsg. gemessen. Die Versuchsreihen zeigen die große reaktionsbeschleunigende Wrkg. der 4 Hydrosole, und zwar katalysiert am stärksten das kolloidale Os, dann folgt Pd, Pt, Ir. Kolloidale Os-Lsgg. mit 0,00000000091 g Metall in 1 cem W. beschleunigen den Zerfall des Hydroperoxyds noch sehr stark. Bei analogen Vers., zu denen die Präparate nicht vorher mit H_2 reduziert waren, zeigte sich die katalytische Wrkg. beträchtlich geringer. So ist die Konstante, berechnet nach der Gleichung für Rkk. I. Ordnung für Os-Sol 1:21000000, mit H_2 reduziert nach 20' = 0,0242, nach 120' = 0,0193, nicht reduziert 0,0092, resp. 0,0107. Die die beschleunigende Wrkg. der Katalysatoren kompensierende gewisser Zusätze wie KCN wurde an den Präparaten der Vff. ebenfalls beobachtet. Ferner fanden Vff., daß nicht nur elementares und sauerstoffhaltiges Os, sondern auch alkal. Lsgg. von OsO_4 , sowie l. Osmiate starke katalytische Wrkgg. auf H_2O_2 ausüben, was bemerkenswert erscheint, weil BREDIG bei H_2PtCl_6 im Vergleich zu kolloidalem Pt keine reaktionsbeschleunigende Wirkung beobachtet hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2201—8. 8/6. [26/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

C. Paal und Josef Gerum, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. II.* (Vgl. vorstehendes Ref. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1406 u. 2414; C. 1905. I. 1493; II. 452.) Die Vff. nahmen die früheren Reduktionsvers. des Nitrobenzols zu Anilin von neuem bei Temperaturen von 65°, 80°, 85° auf und fanden, wie früher, die verschiedene Wirksamkeit der anscheinend ganz gleichartigen Präparate von Palladiumhydrosol, von denen z. B. zwei bei fast gleichem Pd-Gehalt um die doppelte Aktivierungszahl (Verhältnis zwischen Volumen des aktivierten Wasserstoffs und dem des Katalysators auf 1 Stunde) verschieden wirksam waren. Mit ganz reinem Wasserstoff wurde zunächst ein gleichmäßiges Ansteigen der Reduktion innerhalb der ersten beiden Stunden beobachtet, dann erfolgte ein Sinken bis zur vierten, worauf die Reduktion wieder stärker als anfangs zunahm. — Bei Zimmertemperatur verläuft die beim Einleiten von Wasserstoff eintretende Reduktion des Nitrobenzols in Ggw. von Platinkolloidlsg. viel langsamer als beim Pd-Sol, der Unterschied verringert sich jedoch in der Wärme

(65–80°). Die Verss. zeigen ebenso wie beim Pd-Sol, daß die Reduktionswrg. nicht proportional der Menge des Pd ist, sondern eine etwas größere Zunahme erfährt. Während sich bei besonders gereinigtem H die Versuchszahlen wie 1:2:3 verhalten, zeigen die Volumina des aktivierten H annähernd das Verhältnis 1:3:6. Endgültig quantitativ lassen sich die Verhältnisse nicht übersehen, da noch nicht kontrollierbare unbekannte Unterschiede die Resultate beeinflussen. — Die Ir-Sole zeigen ebenfalls sehr ungleiche katalytische Wirksamkeit, ein 4 Jahre altes Präparat mit dem niedrigsten Ir-Gehalt übertraf alle anderen an Wirksamkeit. Proportionalität zwischen Menge des Katalysators und Volumen des aktivierten Sauerstoffs besteht nicht. Wie Pt ist auch Ir, wenn man gleiche Volumina der Hydrosole in Rechnung zieht, dem Pd an Aktivierungsvermögen überlegen, bei gleichen Gewichtsmengen kommt zuerst das Pd, dann Pt, dann Ir.

Durch kolloidales Cu-Hydrosol, wie es von PAAL und LEUZE kürzlich beschrieben wurde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1550; C. 1906. II. 97), konnte Aktivierung überhaupt nicht beobachtet werden, kolloidales Gold erwies sich als ebenso unwirksam. Kolloidales Silber und Osmium zeigten nur geringes katalytisches Aktivierungsvermögen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2209–20. 8/6. [6/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) MEUSSEK.

Ém. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 449–51. 451–55. 5/5. — C. 1907. I. 1664.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Briner und E. Cardoso, *Über die Kompressibilitäten und Dampftensionen von Gemischen von Methyläther und Schwefeldioxyd.* Wie bei den früheren Arb. von BRINER über ähnliche Gegenstände wurden die Kompressibilitäten der einzelnen Komponenten mit der der Mischung verglichen (Journ. de Chim. physique 4. 476; C. 1907. I. 211). Das Gemenge von Methyläther und SO₂ bot besonderes Interesse, weil bekanntlich von FRIEDEL die Existenz einer Verb. (CH₃)₂OHCl im Gaszustande bewiesen worden ist. Unter gewöhnlichen Bedingungen konnte jedoch keine Spur von einer Vereinigung nachgewiesen werden. Doch gelang dies bei erhöhten Drucken. Vergleicht man nämlich die Dampfdrucke der fl. Komponenten mit dem der fl. Mischung zwischen 50 u. 100 Grad, so findet man, daß von allen Zusammensetzungen diejenige, die der Formel (CH₃)₂OSO₂ entspricht, den niedrigsten Gesamtdruck besitzt, und zwar bei allen Temperaturen. Bei 153° beobachtet man bei dieser Verbindung die charakteristischen Erscheinungen eines kritischen Punktes; der kritische Druck beträgt etwa 62 Atmosphären. Die Verb. muß auch im Gaszustande existieren, weil das Produkt *pv* für die stöchiometrische Mischung ein Minimum ist. Doch ist es leider nicht möglich, den Betrag der Dissoziation quantitativ zu berechnen, weil die einfachen Gasgesetze nicht exakt gelten. Jedenfalls ist das Entstehen der Verb. nur durch 4-wertigen Sauerstoff zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 911–13. [29/4.*]) SACKUR.

M. Delaure, *Über den tertiären Pinakolinalkohol.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1093; C. 1907. I. 456.) Bei der Einw. von Acetylchlorid auf den von ihm aus Isobuttersäuremethylester dargestellten tertiären Pinakolinalkohol hatte HENRY ein Acetat erhalten, welches er auf Grund des Kp. für identisch mit dem Acetat von FRIEDEL hielt. Diese Schlussfolgerung ist nicht begründet, da, wie Vf. zeigen wird, das sekundäre und tertiäre Acetat den gleichen Kp. besitzen. — Zunächst berichtigt Vf. den E. des tertiären Pinakolinalkohols, Kp.₇₇₇. 118–118,6°, der früher

mit einem ungenauen Thermometer bestimmt worden war, zu -12° . — *Acetat des tertiären Pinakolinalkohols*, erhalten durch 4stündiges Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, Fl., Kp. $139-143^{\circ}$, regeneriert beim Erhitzen mit 3 Tln. KOH den zugrunde liegenden Pinakolinalkohol vom E. -12° . — *Acetat des sekundären Pinakolinalkohols*, erhalten aus 124 g sekundärem Alkohol und 110 g Acetylchlorid am Rückflußkühler, Fl., Kp. $135-143^{\circ}$, regeneriert beim Erhitzen mit 3 Tln. KOH ebenfalls den zugrunde liegenden sekundären Alkohol, wird beim Erhitzen mit 2 Tln. Kaliumacetat auf 200° kaum angegriffen. — Gegen Na in Ggw. von W. und Ä. ist der tertiäre Pinakolinalkohol beständig.

Die Oxydation des sekundären Pinakolinalkohols zu *Pinakolin* verläuft ganz glatt, wenn man 65 g Brom auf 40 g Pinakolinalkohol in Ggw. von viel gestoßenem Eis einwirken läßt, während bei Abwesenheit von Eis das krystallinische *Bromid*, $C_8H_{11}Br_2$, vom F. $132-133^{\circ}$, entsteht. — Der tertiäre Pinakolinalkohol wird durch Brom in Ggw. von W. bei niedriger Temperatur (Eis) nicht oxydiert, in Ggw. von nicht genügend gekühltem W. dagegen zum großen Teil in das krystallinische Bromid vom F. $132-133^{\circ}$ verwandelt. — Der sekundäre Pinakolinalkohol reagiert mit Phenylisocyanat sehr rasch, der tertiäre dagegen sehr langsam; das *Urethan* des ersteren Alkohols schm. bei $76-77^{\circ}$, dasjenige des letzteren bei $65-66^{\circ}$, ein Gemisch beider bei 55° . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 455-61. 5/5. [22/3.] Gent.) DÜSTERBEHN.

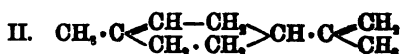
C. Harries und H. O. Türk, *Berichtigung betreffs des Nonylaldehydsemicarbasons*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3733; C. 1907. I. 24.) Das *Semicarbason des Nonylaldehyds* aus Ölsäureosonid schm. entsprechend der Angabe von BAGARD (vgl. S. 34) bei 100° , wenn der Aldehyd zuvor über die Natriumbisulfiterb. gereinigt wird. Die frühere Angabe (F. 84°) ist dementsprechend zu ändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2756. 8/6. [11/5.]) SCHMIDT.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XI. Mitteilung. *Aceton* spaltet sich nach früheren Unters. der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1582; C. 1903. I. 1397) im Licht in *Methan* und *Essigsäure*. Auch bei der Isolation von 100 g *Methyläthylketon*, in 1 l ausgekochtem W. gel., in einem mit CO_2 gefüllten zugeschm. Kolben während des Sommers erhielten Vff. *Äthan*, C_2H_6 , und *Essigsäure* neben geringen Mengen von Kondensationsprodd. (?). *Lävulinsäure*, $CH_3CO(CH_2)_3COOH$ (188 g), in sterilisierter wss. Lsg. (1880 g) im zugeschm. Kolben den Sommer über belichtet, ergab nach der Fraktionierung des Kolbeninhaltes als Rk.-Prod. *Propionsäure*, neben anscheinend *Ameisensäure*. Gegen A. verhält sich Lävulinsäure wie andere Ketonverbb. Eine Lsg. von 55 g Lävulinsäure in 275 ccm A., die 3 Jahre dem Lichte ausgesetzt gewesen, ergab, daß ein Teil der S. in γ -Oxyvaleriansäure, als Lacton, $C_6H_8O_5$, isoliert, übergegangen war, ein anderer Teil sich esterifiziert hatte, und zugleich aus dem A. *Acetaldehyd* entstanden war. — Vff. wandten sich weiter den in der Natur vorkommenden cyclischen Ketonverbb. zu, die bei der Belichtung eine Öffnung des Ringes erleiden. So ergab *Menthon* in wss. alkoh. Lsg. (260 g Menthon, 975 ccm A. u. 520 ccm W.) *Decylsäure*, isoliert in Form des Ag-Salzes, $C_{10}H_{19}O_2Ag$, Kp. der S. $249-252^{\circ}$ (WALLACH, [LIEBIGS ANN. 296. 126; C. 97. II. 122] $249-251^{\circ}$), sowie einen *Aldehyd* von der Zus. des Menthons, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 195° , $\alpha_D = +9^{\circ}40'$ bei 10° (Na-Licht) im dm-Bohr, der vielleicht identisch mit dem *Menthocitronellal* von WALLACH (l. c.), Kp. 200° (*Semicarbason*, F. 89° ; *Semicarbason* des neuen Aldehyds, Nadelchen, $C_{11}H_{21}ON_2$, schm. bei $88-89^{\circ}$) ist. Zum Vergleich dargestelltes reines *Citronellal* siedet bei $203-204^{\circ}$, liefert ein *Semicarbason*, F. $81-82^{\circ}$, und eine *Hydroxamsäure* nach ANGELI, RIMINI (Gaz. chim. ital. 31. I. 84; C. 1901. II. 770) sowie VELARDI

(Gaz. chim. ital. 34. II. 66; C. 1904. II. 733), F. 72–73°. Die *Hydrocamazsäure* des neuen *Aldehyds*, $C_{10}H_{16}O_2N$, (aus Bal.) weiße Blättchen, schm. bei 108–109°. Vf. weisen noch darauf hin, daß die wss. alkoh. Lsg. des Menthons schon nach kurzer Belichtung saure Rk. und veränderten Geruch annimmt, während es im Dunkeln auch in 6 Monaten sich nicht veränderte, ebenso wenig bei 6-std. Erhitzen auf 170° im Einschmelzrohr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2415–24. 8/6. [24/4.] Bologna.)
ROTH-Cöthen.

E. Twitchell, *Ein Reagens in der Chemie der Fette*. 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 196; C. 1906. I. 1376). Vf. hat früher gezeigt, daß *Stearosulfosäuren* einen besonderen katalytischen Einfluß auf die Verseifung der Glyceride der höheren Fettsäuren ausüben. Ein katalytisches Agens, das die Hydrolyse einer besonderen Klasse von Estern bei Ggw. von überschüssigem W. beschleunigt, sollte auch die Veresterung ihrer sauren und alkoh. Konstituenten beschleunigen, wenn einer der beiden im Überschuß, und kein W. vorhanden ist. Vf. fand, daß tatsächlich die höheren Fettsäuren bei Ggw. einer geringen Menge einer Stearosulfosäure unter Bedingungen schnell verestert werden, bei denen bei Abwesenheit des Katalysators eine Veresterung nicht wahrnehmbar ist. Die Vollständigkeit der Rk. hängt von der Vollständigkeit der Beseitigung des W. ab. Die katalytische Wirksamkeit der Stearosulfosäuren ist deshalb besonders für die Esterifizierung solcher höheren Fettsäuren und Alkohole verwertbar, die bei 100° nicht flüchtig sind. Der Esterifizierungsprozeß wird in der Weise durchgeführt, daß ein Alkohol, z. B. Glycerin u. eine Fettsäure mit einer kleinen Menge *Naphthalin-stearosulfosäure* in einem offenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt werden. Das gebildete W. verdampft sofort, und nach einer gewissen Zeit ist alles Glycerin gebunden, wenn die S. im Überschuß ist, während umgekehrt bei Glycerinüberschuß die S. vollständig gebunden wird. Die Esterifizierung ist selbstverständlich keine absolute. Vf. zeigt aber an einer Reihe von Beispielen, daß nahezu quantitative Resultate erhalten werden können. Harzsäuren können, wie zu erwarten, nach dieser Methode nicht esterifiziert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 566 bis 571. April. Wyoming, Ohio.)
ALEXANDER.

William Henry Perkin sen., *Die magnetische Rotation des Hexatriens, $CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$, und seine Beziehung zum Benzol und anderen aromatischen Verbindungen; ferner seine Refraktion*. Die magnetische Rotation des von VAN ROMBURGH u. VAN DORSSSEN (Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam 1905. 8. 566) entdeckten Hexatriens beträgt 12,196. Dieses Hexatrien steht nun zum Benzol in demselben Verhältnis wie das Hexan zum Hexamethylen. Aus der Differenz der magnetischen Rotationen der beiden letzteren Verb. wurde früher (Journ. Chem. Soc. London 81. 295; C. 1902. I. 968) der Wert für die Ringschließung zu 0,982 gefunden; zieht man diesen von der magnet. Rot. des Hexatriens ab, so berechnet sich für Benzol der Wert 11,214, welcher mit dem gefundenen 11,284 praktisch übereinstimmt, was für die KEKULÉsche Benzolformel spricht. Ferner folgt hieraus, daß der Wert einer Doppelbindung in offener Kette u. im Ring derselbe ist. — Die Differenz zwischen den Werten für Hexatrien und Hexan und für Bal. und Hexamethylen betragen annähernd 5,6: diese Zahl ist der Wert für drei assoziierte Doppelbindungen; durch Vergleich des Hexatriens mit dem *Diallyl* findet man den Wert für eine Doppelbindung, welche zwei andere assoziiert: während sonst der Wert einer Doppelbindung 0,73 ist, beträgt er hier 3,776. Der Vergleich des *d-A^{2,3(2)}-p-Menthadiens* (I.) mit dem *d-Limonen* (II.) ergibt den Wert 1,637 für die



zweite assoziierte Doppelbindung. Bei dem p-Menthadien liegt eine Doppelbindung im Ring, die andere exocyclisch; dagegen besitzt $\Delta^{1,2}$ -Dihydrobenzol beide im Ring. Vergleicht man letzteres mit dem Hexamethylen, so berechnet sich für jede der beiden assoziierten Bindungen im Dihydrobenzol 1,216, ein Wert, welcher nur wenig kleiner ist, als zu erwarten war. Im Styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, sind nun vier assoziierte ungesättigte Gruppen enthalten. Seine magnet. Rot. ist um 2,659 größer als die des Äthylbenzols; addiert man diesen Wert zu 5,62, dem Wert der drei Doppelbindungen des Benzols, so findet man für jede der vier assoziierten Gruppen 2,07. Der Durchschnittswert für eine von sieben assoziierten Gruppen wird durch Vergleich des Stibens mit dem Dibenzyl zu 2,77 ermittelt.

Naphthalin hat die sehr hohe magnet. Rot. 25,125; zieht man hiervon den für Decahydronaphthalin berechneten Wert 8,932 ab, so findet man 16,193 für die fünf Doppelbindungen oder 3,24 für jede derselben. Durch Vereinigung zweier Benzolringe zum Diphenyl erhöht sich die Zahl der assoziierten ungesättigten Gruppen auf sechs, was von einer Steigerung des Wertes für die einzelne Gruppe von 1,87 auf 2,41 begleitet ist. Ein Beispiel für die „schützende Wirkung“ einer eingeschalteten CH_2 -Gruppe bietet der Vergleich des Benzols und Diphenyls mit dem Diphenylmethan: die Gruppe C_6H_5 hat in C_6H_5 den Wert 11,03, in $(C_6H_5)_2$ 12,657, aber in $(C_6H_5)_2CH_2$ 11,411. Noch größer ist der schützende Einfluß O-haltiger Gruppen. — Die durch Einführung von NH_2 oder $N(CH_3)_2$ in einem Kern hervorgerufene starke Erhöhung der magnet. Rot. wird wohl zum großen Teil auf die Assoziation der eintretenden ungesättigten Gruppe mit den Doppelbindungen des Kernes zurückzuführen sein, da die Sättigung des N durch Anlagerung von HCl eine wesentliche Verminderung der magnet. Rot. bewirkt. Der Eintritt einer zweiten derartigen Gruppe ruft aber eine viel geringere Steigerung hervor. Eine ähnliche Abschwächung beobachtet man bei NO_2 -Derivaten: die erste Gruppe vermindert die magnet. Rot., während die zweite bereits eine Vergrößerung bedingt.

Vergleich der Refraktion des Hexatriens mit der des Benzols. Hexatrien hat die Mol.-Refr. 51,650 und die Dispersion 4,472, während die berechneten Werte 47,300 u. 2,426 sind. Ein Vergleich dieser Werte mit denen für Benzol zeigt, daß die Differenzen nicht mit denen der magnetischen Rotation parallel gehen. Bei vielfacher Ähnlichkeit zwischen diesen Zahlenreihen scheinen ganz allgemein nur wenige Beziehungen zwischen ihnen zu bestehen. So ist z. B. die magnet. Rot. des Benzols viel größer als die berechnete, während die Mol.-Refr. tatsächlich zu klein ist (Vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1153; C. 1907. I. 1178.)

Experimentelles. Bei der Fraktionierung von ca. 25 cem Hexatrien destillierte der größte Teil bei 78–80°; bei 95° hörte die Dest. auf, wobei noch ca. 3 cem eines zähen Öles zurückblieben. Die Fraktion 78–80° wurde auf D., magnetische Rotation u. Refraktion untersucht, und nach 17 Tagen ein zweites Mal fraktioniert, wobei fast alles zwischen 77,5–79° überging, u. nur ein geringer Rückstand blieb. Eine Wiederholung der Best. ergab dieselben Werte. Das Originalpräparat scheint zwei isomere KW-stoffe zu enthalten, von denen sich der eine schneller als der andere polymerisiert; konz. H_2SO_4 bewirkt sofortige Polymerisation zu einem festen Körper. Hexatrien absorbiert ziemlich leicht Sauerstoff. — Folgende Zahlen wurden bestimmt: D^{20}_D , 0,75190; D^{15}_{15} , 0,74229; D^{25}_{25} , 0,73444. — Magnetische Rotation $^{18,75}_D$: Spez.: 2,0402; Mol. 12,196. — Refr.: $D^{18,5}_D$, 0,74067.

	$\mu^{18,5}$	$\frac{\mu-1}{d}$	$\frac{\mu-1}{d} p$
H_α	1,47819	0,64562	51,650
H_β	1,50272	0,67878	54,302
H_γ	1,51958	0,70155	56,124

Dispersion: $H_\gamma - H_\alpha = 4,472$.

Die *dimere* Verb. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ (Kp. über 95°) enthält keine assoziierten Doppelbindungen mehr und gibt daher viel kleinere Werte als 2 Mol. der monomeren: D_{15}^{25} , 0,88494; D_{25}^{25} , 0,87920. — Magnetische Rotation²⁴; Spes. 1,7605; Mol. für C_6H_8 : 8,836; für $(\text{C}_6\text{H}_8)_2$: 17,873. — Refr.: D_{15}^{25} , 0,88295.

	$\mu^{15,75}$	$\frac{\mu-1}{d}$	$\frac{\mu-1}{d} p$ für: C_6H_8	$(\text{C}_6\text{H}_8)_2$
H_α	1,51569	0,58406	46,725	93,450
H_β	1,53348	0,60421	48,337	96,674
H_γ	1,54481	0,61703	49,362	98,724

(Proceedings Chem. Soc. 23. 110—11. 29/4; Journ. Chem. Soc. London 91. 806 bis 816. Mai.) FRANZ

William Henry Perkin jun. und John Lionel Simonsen, *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriummalonester. I.* (Kurses Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. 1906. II. 426.) Bei einem dem Verhalten des Äthylenbromids oder Trimethylenbromids entsprechenden Reaktionsverlauf zwischen *Tribrompropan* und *Natriummalonester* hätte festgestellt werden können, ob die B. des Cyclopropan- oder Cyclobutanringes bevorzugt ist. Da Tribrompropan mit Natriumäthylat β -Bromallyläthyläther gibt, so zeigen die α -Bromatome eine höhere Reaktionsfähigkeit, welche die B. des 4-Ringes begünstigen würde. Tatsächlich entstehen aber keine cyclischen Verbh., sondern zwei Ester, welche sich vom Malonester durch Substitution eines oder beider H des CH_2 durch $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2$ ableiten. — Zur Ausführung der Rk. löst man 33 g Na in 400 ccm A. u. gibt allmählich ein Gemisch von 200 g Tribrompropan u. 228 g Malonester hinzu; man läßt über Nacht stehen, erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und extrahiert nach Zusatz von W. mit Ä. Der äth. Extrakt wird unter vermindertem Druck fraktioniert: nach dem Absieden des Malonesters geht das Monosubstitutionsprod. zwischen 150—160° (26 mm) über; aus dem Rückstand wird das andere Prod. gewonnen (s. folg. Ref.). Die Fraktion 150—160° wird dann weiter fraktioniert, wobei ein Öl vom konst. Kp₂₅. 154° erhalten wird; es hat die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$ und ist, wie durch seine Umsetzungen bewiesen wird, γ -Bromallylmalonsäureäthylester, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Erwärmt man den Bromester mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter HBr im geschlossenen Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100°, so scheidet sich ein Öl ab, welches nach Zusatz von W. mit Ä. extrahiert wird. Der Ä. hinterläßt eine halb feste M., welche auf Ton gestrichen wird; beim Umkrystallisieren aus W. erhält man farblose Krystalle, F. 150° (Zers.), der *Acetonylmalonsäure*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (s. unten). Diese S. entsteht auch beim Kochen des Esters mit einer konzentrierten K_2CO_3 -Lsg. — Die Reduktion zu *Allylmalonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Krystalle aus W., F. 102°, erfolgt beim allmählichen Zugeben von 20 g Bromester in 300 g A. zu 25 g auf 120° erhitztem Na; die S. wird nach Verjagen des A. und Ansäuern mit Ä. ausgesogen. — Δ^7 -Butin- α, α -dicarbonsäure, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, entsteht beim Kochen von 30 g γ -Bromallylmalonester mit 60 g KOH in 300 ccm Methylalkohol. Zur Reinigung wird die Rohsäure mit A. und H_2SO_4 verestert. — Δ^7 -Butin- α, α -dicarbonsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, farbloses Öl, Kp₂₅. 129°, wird nach zweifacher Dest. mit alkoh. NaOH verseift; die S. wird nach dem Ansäuern durch Extraktion mit Ä. in reinem Zustande isoliert; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ bildet farblose Tafeln, welche bei 130° erweichen und bei 139° unter lebhafter Zers. schm.; ll. in W., A., Essigsäure, wl. in Bzl., Chlf., Pae.; K . = 0,2258; durch maßanaly-

tische Neutralisierung wird die zweibasische Natur der S. bestimmt. Das Ag-Salz, ein käsiges Nd., hat die anormale Zus.: $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{AgOH}$ und ist explosiv; $\text{Ca} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sandiges Pulver von fast quadratischen Platten, scheidet sich beim Erwärmen der Lsg. des NH_4 -Salzes mit CaCl_2 ab; Bleiacetat gibt mit dem NH_4 -Salz einen dicken, weißen Nd.; CuSO_4 fällt nicht, wird aber beim Kochen reduziert. Verestert man die wss. Lsg. der S. mit einer ammoniak. Kupferchlorürlsg., so entsteht ein voluminöser, gelber Nd. der Cu-Verb. Die S. entfärbt langsam KMnO_4 , aber nicht Br in Chlf. ; ebenso ist sie gegen Na-Amalgam in W. beständig. Der Ester wird dagegen mit Na zu *Allylmalonsäure* reduziert, welche durch Umwandlung in γ, δ -Dibromvaleriansäure, F. 58°, identifiziert wurde. — Die *Acetonylmalonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, ist all. in W.; beim Schm. zerfällt sie in *Lävulinsäure* und CO_2 ; sie ist eine zweibasische S., das Ag-Salz, $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, entsteht als weißer, flockiger Nd. Die Lävulinsäure wird als Phenylhydrazon, F. 108°, u. als *Semicarbasen*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$, Krystalle aus W., F. 188° (Zers.) nachgewiesen.

Beim Erhitzen der Δ^7 -Butin- α, α -dicarbonsäure auf 150° entsteht unter CO_2 -Abspaltung Δ^7 -Butin- α -carbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; lange Nadeln aus PAe., F. 57°, Kp_{760} 203—204°; ll. in W. und organischen Solvensien; $K = 0,00404$; das explosive Ag-Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{Ag} \cdot \text{AgOH}$, ist ein gelatinöser Nd.; Ba-, Ca- oder Pb-Salze geben mit dem NH_4 -Salz der S. keine Ndd.; CuSO_4 wird in der Wärme langsam reduziert; ammoniak. Kupferchlorürlsg. fällt die gelbe Cu-Verb. Verhält sich gegen Na-Amalgam und Br in Chlf. wie die Dicarbonsäure. Die Lsg. der S. in Na_2CO_3 wird durch KMnO_4 besonders beim Einleiten von CO oxydiert; das Oxydationsprod. ist Bernsteinsäure, F. 185°. Bei 0° gesättigte HBr addiert sich unter B. von γ, γ -Dibromvaleriansäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farblose Tafeln aus PAe., F. 52—53°; analog bildet sich γ, γ -Dijodvaleriansäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{J}_2$, Nadeln aus PAe., F. 90°. — Δ^7 -Butin- α -carbonsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$, Kp_{760} 160—161°, wird bei Zusatz seiner alkoh. Lsg. zu geschmolzenem Na bei 120° zu *Allylessigsäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp_{760} 188°, reduziert, welche bei der Einw. von Bromdampf in γ, δ -Dibromvaleriansäure übergeht.

Δ^5 -Pentin- β, β -dicarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$, wird auf drei Wegen hergestellt; aus diesen ergibt sich, daß bei der in Frage stehenden Rk. ein Ringeschluß nicht eingetreten sein kann. Bei der Einw. von Tribrompropan auf *Natriummethylmalonsäureäthylester* erhält man nach dem oben beschriebenen Arbeitsgang *Methyl- γ -bromallylmalonester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}$, als ein bei 145—147° (13 mm) sd. Öl, das durch alkoh. KOH in das Acetylenderivat übergeführt wird. Der Methyl- γ -bromallylmalonester kann ferner aus der Na-Verb. des γ -Bromallylmalonesters u. CH_3J dargestellt werden, wie schließlich auch der Δ^7 -Butin- α, α -dicarbonsäureester methyliert werden kann. Die Δ^5 -Pentin- β, β -dicarbonsäure bildet farblose Tafeln aus PAe. + Ä., F. 134° unter Zerfall in CO_2 und Δ^5 -Pentin- β -carbonsäure. Die zweibasische S. ist ll. in W., Ä., A., Chlf. , Bzl., wl. in PAe.; ihre wss. Lsg. gibt mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. einen gelben Nd.; sie wird in W. von Na-Amalgam auch beim Kochen nicht reduziert, bildet auch kein Br-Prod.; KMnO_4 oxydiert zu Methylbernsteinsäure, F. 112°; das Ag-Salz, $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$, AgOH , ist ein weißer, explosiver Nd. — Δ^5 -Pentin- β, β -dicarbonsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$, wird aus der S. mit A. und konz. H_2SO_4 dargestellt; er ist ein farbloses Öl, Kp_{15} 122—123°, das beim Schütteln mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. ein gelbes Cu-Derivat bildet. — Δ^5 -Pentin- β -carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, Kp_{760} 207—208°, ist ein in W. wl. Öl; die Lsg. in Na_2CO_3 entfärbt leicht KMnO_4 , das Ag-Salz, $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$, AgOH , ist ein weißer Nd. — Δ^5 -Pentin- β -carbonsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$, Kp_{760} 165—167°.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribrompropan. Bildung des β -Bromäthyläthers, $\text{CH}_3\text{ : CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. 24,5 g Na werden in 300 g A. gel. u. mit 100 g Tribrompropan versetzt. Das in üblicher Weise isolierte Rk.-Prod. wird fraktioniert; der Äther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr}$ destilliert bei 130–135°. Der Vorlauf enthält wahrscheinlich $\Delta\beta$ -Propinäthyläther, da mit ammoniakal. AgNO_3 ein Ag-Derivat entsteht. — **Darstellung von Propiolsäure,** $\text{CH} \text{ : } \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und **Propiolsäureäthylester,** $\text{CH} \text{ : } \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Um die eben beschriebenen Verbb. in ihren physikalischen Eigenschaften mit einer verwandten Substanz vergleichen zu können, haben Vff. größere Mengen Propiolsäure nach einer durch Modifizierung älterer Verff. abgeleiteten Methode dargestellt. 50 g Dibrombernsteinsäure werden in möglichst wenig h. A. gel. und nach dem Abkühlen auf unter 40° unter Vermeidung höherer Temperaturen mit konz. alkoh. KOH (55 g) in vier Portionen versetzt. Die krystallinische Abscheidung von drei Operationen wird in wenig W. gel. und mit k., 30%ig. H_2SO_4 (40 g H_2SO_4) vermischt; der über Nacht gebildete Nd. wird in 350 cem h. W. gel., dann unter Rückfluß 1 Stde. lang auf dem Wasserbade und ebenso lange zum Sieden erhitzt; die abgekühlte Lsg. wird angesäuert, mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt u. ausgeäthert. Die Propiolsäure sd. bei 83–84° (50 mm) und erstarrt krystallinisch, F. 9°. Zur Veresterung löst man 20 g in 60 cem A. u. setzt 6 g H_2SO_4 hinzu; nach 2 Tagen wird W. dazu gegeben, der Ester ausgeäthert und destilliert.

Dichten, magnetische Rotationen und optische Refraktionen der Δ^7 -Butin- α,α -dicarbonsäure-, Δ^7 -Butin- α -carbonsäure-, Δ^8 -Pentin- β,β -dicarbonsäure- und Δ^8 -Pentin- β -carbonsäureäthylester, sowie der Propiolsäure und ihres Äthylesters (W. H. Perkin sen.):

	D_4^{25}	D_{10}^{25}	D_{15}^{25}	D_{20}^{25}	D_{25}^{25}
I. Δ^7 -Butin- α,α -dicarbonsäureäthylester .	1,054 1	1,0492	1,044 4	1,041 0	1,036 7
II. Δ^7 -Butin- α -carbonsäureäthylester . .	0,968 48	—	0,958 35	—	0,950 02
III. Δ^8 -Pentin- β,β -dicarbonsäureäthylester	1,042 03	—	1,031 88	1,027 99	1,024 21
IV. Δ^8 -Pentin- β -carbonsäureäthylester . .	0,954 24	—	0,944 04	0,939 89	0,936 02
V. Propiolsäure	1,149 9	—	1,138 7	—	1,130 1
VI. Propiolsäureäthylester	2,978 8	—	0,967 6	—	0,958 3

	t°	Spez. Rot.	Mol.-Rot.	t°	D_4	$\frac{\mu-1}{\alpha} p$			Disper- sion $H_\gamma - H_\alpha$
						α	β	γ	
I.	15,15	1,1143	11,737	15,9	1,041 75	84,108	85,864	86,860	2,752
II.	15,3	1,1126	8,129	16,7	0,955 85	56,251	57,362	58,002	1,751
III.	16,6	1,0457	11,949	17	1,029 13	90,059	91,803	92,836	2,777
IV.	16,75	1,0944	9,030	17	0,941 28	63,440	64,677	65,429	1,989
V.	15,3	1,2415	4,241	15	1,137 80	26,545	27,259	27,452	0,907
VI.	15,3	1,1199	6,311	15	0,966 76	41,725	42,671	42,226	0,501

Durch Vergleich der magnetischen Rotation der Propiolsäure mit der der Propionsäure ergibt sich, daß die Differenz 0,779 fast genau dieselbe ist wie für den Eintritt einer Doppelbindung: 0,730 (vgl. S. 216). Addiert man 0,779 zum Wert des Valeriansäureäthylesters 7,500, so berechnet sich der Wert der entsprechenden Acetylenverb. auf 8,279 (gef. 8,129). Diese Übereinstimmung ist eine Bestätigung der Konstitution. Auch für die Refraktion tritt für eine Doppel- oder Acetylenbindung fast dieselbe Erhöhung der Werte ein: so ist für Propiolsäure der unter Anwendung

des Wertes der Äthylenbindung berechnete Wert für H_a 28,15 (gef. 28,545). (Journ. Chem. Soc. London 91. 816—40. Mai. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK Lab.)

FRANZ.

William Henry Perkin jun. und John Lionel Simonsen, *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriummalonester. II. Bildung von Δ^α-Heptadiin-δ-carbonsäure (ψ-m-Toluylsäure), (CH₃:C·CH₂)₂α(CO₂H)₂*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 428.) Der im vorstehenden Ref. erwähnte γ,γ-Dibromdiallylmalonensäureäthylester geht beim Digerieren mit alkoh. KOH in Δ^α-Heptadiin-δ-carbonsäure über. Letztere lagert sich sehr leicht in m-Toluylsäure um, weshalb ihr der Name ψ-m-Toluylsäure und eine cyclische Konstitution gegeben wurde. Die B. einer Ca-Verb. wie auch die Größe ihrer magnetischen Rotation sind aber ein Beweis für eine offene Kette mit zwei dreifachen Bindungen in der Molekel. Da die Isomerisation zwar beim Kochen mit W., nicht aber beim Erhitzen der trockenen Substanz eintritt, so ist anzunehmen, daß sie durch Anlagerung und Abspaltung von H₂O hervorgerufen wird. — γ,γ-Dibromdiallylmalonester, C₁₂H₁₆O₄Br₂ = (CH₂:CBr·CH₂)₂α(CO₂C₂H₅)₂, wird aus dem Rückstand von γ-Bromallylmalonester (siehe vorstehendes Ref.) durch zweifache Dest. als ein bei 191° (11 mm) sd. Öl gewonnen; es ist gegen verd. H₂SO₄ oder K₂CO₃ recht beständig. — Behandelt man 20 g des Esters 3 Stdn. auf dem Wasserbad mit einer konz. Lag. von 25 g KOH in Methylalkohol, säuert nach Zusatz von W. unter Eiskühlung vorsichtig mit HCl an und extrahiert mit Ä., so erhält man Δ^α-Heptadiin-δ-carbonsäure (ψ-m-Toluylsäure), C₈H₈O₄; Prismen aus PAe., F. 47°, ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in k. W. und PAe.; bleibt beim Erhitzen auf 150° unverändert. Die Lag. des Na-Salzes entfärbt sofort KMnO₄; mit ammoniakal. Kupferchlorür entsteht sofort ein gelber Nd. $K = 0,01307$ (m-Toluylsäure, $K = 0,00514$). Die S. ist einbasisch; die neutrale Lag. des NH₄-Salzes gibt in der Wärme mit CuSO₄ einen tiefblauen Nd.; das Ag-Salz, ein weißer Nd., ist sehr explosiv und hat die anormale Zus. eines Gemisches von Ag·C₈H₈O₄, AgOH und AgC₈H₈O₄, 2AgOH. ψ-m-Toluylsäureäthylester, mit A. und H₂SO₄ in der Kälte dargestellt, ist ein farbloses Öl, Kp₇₆₀ 113°; bei der Verseifung wird die S. zurückgebildet.

Dichte, magnetische Rotation und optische Refraktion des ψ-m-Toluylsäureesters (I) und des m-Toluylsäureesters (II) (W. H. Perkin sen.):

	D ¹⁰ ₁₀	D ¹⁵ ₁₅	D ²⁰ ₂₀	t°	Spec. Rot.	Mol.-Rot.
I.	1,0052	1,0009	0,9971	15,4	1,3031	11,876
II.	1,0374	1,0336	1,0301	15,5	1,6746	14,773

$\frac{\mu-1}{d} p$					Dispersion H _γ —H _α	
t°	D _t	α	β	γ		
I.	15,3	0,99993	75,109	76,767	77,737	2,628
II.	14,5	1,03313	80,114	82,680	84,329	4,215

Aus diesen Zahlen ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen Δ^α-Butin-α-carbonsäureester (vgl. vorsteh. Ref.) und dem ψ-m-Toluylsäureester, wenn man sie mit dem Essigester (magn. Rot. 4,462) vergleicht. Bemerkenswert ist ferner die wesentliche Erhöhung der Konstanten bei der intramolekularen Umlagerung. — E. C. C. Baly hat das ultraviolette Absorptionsspektrum der ψ-m-Toluylsäure u. der m-Toluylsäure bestimmt und die Absorptionskurven dieser Substanzen konstruiert (vgl. Original). Aus diesen Unters. läßt sich ableiten, daß die ψ-m-Toluylsäure tautomer ist, vielleicht: $\begin{matrix} \text{CH}_3:\text{C}:\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3:\text{C}:\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CHCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \begin{matrix} \text{CH}_2:\text{C}:\text{CH} \\ \text{CH}_2:\text{C}:\text{CH} \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und daß sie sicher kein Benzolderivat ist.

*Umwandlung der Δ^1 -Heptadiin- δ -carbonsäure in *m*-Toluylsäure.* Kocht man ψ -*m*-Toluylsäure 2 Stdn. lang mit W., so geht sie völlig in Lag.; beim Abkühlen der wss. Lag. krystallisiert *m*-Toluylsäure, F. 110—111°, aus. Man kann auch 1 g der S. in 5 g einer gesättigten Lag. von HBr in Eg. kalt auflösen und die Lag. im Vakuum über KOH eindunsten lassen. Das Amid der *m*-Toluylsäure, $C_8H_9O_2N$, erhält man, wenn man 6 g der ψ -Säure mit 10 g PCl_5 bis zur völligen Lag. erwärmt und das Prod. nach dem Abkühlen tropfenweise zu konz. wss. NH_3 gibt; aus dem Filtrat von harzigen Massen krystallisiert das Amid, welches farblose Nadeln aus Äther, F. 93°, bildet. (Journ. Chem. Soc. London 91. 840—48. Mai Manchester. Victoria-Univ. SCHUNCK-Lab.) FRANZ.

Thomas Edward Gardner und William Henry Perkin jun., *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriumacetessigester.* Tribrompropan und Natriumacetessigester setzen sich zu γ -Bromallylacetessigester und γ,γ -Dibromdiallylacetessigester um. Ersterer gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH Δ^1 -Butin- α -carbonsäure (vgl. vorst. Ref.), mit verd. H_2SO_4 γ -Bromallylacetone; der andere Ester wird durch alkoh. KOH in ψ -*m*-Toluylsäure übergeführt. — Man löst 23 g Na in 300 ccm A. und fügt 130 g Acetessigester und 145 g Tribrompropan hinzu; nach 3stdgem. Erwärmen auf dem Wasserbad setzt man W. hinzu und zieht mit Ä. aus. Der Extrakt wird bei 8 mm fraktioniert: bei 120—121° destilliert γ -Bromallylacetessigester, $C_6H_9O_2Br$; D^{10}_{10} . 1,3620; D^{15}_{15} . 1,3569; D^{20}_{20} . 1,3522; er ist sehr beständig u. wird durch Kochen mit Dimethylanilin oder Chinolin kaum verändert. — Digeriert man 100 g des rohen Esters mit 400 ccm 20%ig. H_2SO_4 einige Stunden und extrahiert mit Ä., so erhält man γ -Bromallylacetone, $C_6H_9OBr = CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als ein bei 83° (8 mm) sd. Öl; reines Keton hat Kp_{760} . 195°. γ -Bromallylacetoneoxim, C_6H_9ONBr , farbloses Öl, Kp_{11} . 118—120°. γ -Bromallylacetonesemicarbason, $C_7H_{11}ON_2Br$, glänzende Tafeln aus A., F. 150°. — Zur Reduktion des Ketons löst man 20 g in 50 g A. und läßt die Mischung langsam bei 120° zu 30 g Na fließen; nach Zusatz von W. wird ausgeäthert u. fraktioniert. Das so gewonnene Methylcrotonylcarbinol (2-Hydroxy-5-hexen), $C_6H_{12}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, ist ein Öl vom Kp_{760} . 140°; Chromsäuremischung oxydiert es zu Allylacetone, $C_6H_{10}O$, Kp_{760} . 123°. — Propargylacetone (Methyl- Δ^1 -butinketon) entsteht bei 3stdgem. Erwärmen auf dem Wasserbade von 60 g γ -Bromallylacetone mit 60 g KOH in 200 g Methylalkohol; $C_6H_8O = CH : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{760} . 149°, entfärbt leicht $KMnO_4$, gibt eine gelbe Kupferverb. u. die gewöhnlichen Ketonderivate. Durch B. hochsiedender Nebenprod. wird die Ausbeute sehr gering. Propargylacetoneoxim, C_6H_9ON , farblose Platten aus W., F. 48—49°. Propargylacetonesemicarbason, $C_7H_{11}ON_2$, Krystallmasse aus verd. A., F. 135—136°.

W. H. Perkin sen. bestimmte folgende Konstanten: für γ -Bromallylacetone: D^{10}_{10} . 1,38989; D^{15}_{15} . 1,38439; D^{20}_{20} . 1,37934. Magnetische Rotation bei 17,2°: spez. Rot. 1,4018; Mol.-Rot. 9,973. — Für Propargylacetone: D^{10}_{10} . 0,91956; D^{15}_{15} . 0,91005; D^{20}_{20} . 0,90245. Magn. Rot. bei 14°: spez. Rot. 1,2267; Mol.-Rot. 7,179. Optische Refraktion: $D^{12.5}_{10}$. 0,91174; $\frac{\mu - 1}{d}$ p : α , 46,006; β , 46,961; γ , 47,541; Dispersion $\gamma - \alpha$, 1,535. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Verwandtschaft des Δ^1 -Butinmethylketons mit dem Δ^1 -Butin- α -carbonsäureäthylester.

Methyl- γ -bromallylacetessigester, $C_{10}H_{15}O_2Br = CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht aus Tribrompropan und Natriummethylacetessigester; Kp_{20} . 133°. Alkoh. KOH verwandelt ihn in Δ^1 -Pentin- α -carbonsäure (vgl. vorst. Ref.). — Aus dem Rückstand des γ -Bromallylacetessigesters wird bei fortgesetzter Dest. bei 175 bis 180° (8 mm) γ,γ -Dibromdiallylacetessigester in nicht ganz reinem Zustande ge-

wonnen, welcher mit alkoh. KOH ψ -m-Toluylsäure, F. 47–48°, liefert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 115–16. 29/4; Journ. Chem. Soc. London 91. 848–54. Mai. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK Lab.)

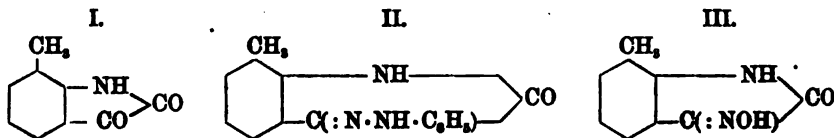
FRANZ.

Rudolph Bauer, *Über Oxalsäureimidchloride*. In der aliphatischen Reihe sind die Einwirkungsprodd. von PCl_5 auf Oxamidderivate und die aus ihnen entstehenden Oxaline durch WALLACH (LIEBIGS Ann. 184. 1; 214. 193. 257) untersucht worden. Von aromatischen Verbb. dieser Klasse sind nur das von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1065; 13. 527; 14. 780) beschriebene, aber nicht in reinem Zustande erhaltene *Diphenyloxalimidchlorid* und das von BISCHOFF (LIEBIGS Ann. 279. 180) dargestellte *Di-o-tolyloxalimidchlorid* bekannt. — Der Vf. hat Imidchloride von der Form $\text{RN} : \text{CCl} : \text{CCl} : \text{NR}$, in denen R ein Phenyl- oder einer der drei Tolyreste ist, aus dem Oxanilid, bzw. den Oxaltoluiden u. PCl_5 in *ad. Bal.*, bzw. Toluol erhalten. Die Imidchloride der Oxalsäure sind in ihrem Verhalten demjenigen der einbasischen Säuren ähnlich, aber beständiger als diese. — Beim Eintragen in konz. H_2SO_4 , die auf dem Wasserbade erwärmt wird, entstehen aus ihnen *Isatin*, bzw. *Methyhisatin* (vgl. SANDMEYER, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 129; C. 1903. I. 1138; REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3724; C. 1904. II. 1448). — In k., konz. H_2SO_4 lösen sich die Imidchloride mit roter Farbe; bei längerem Stehen entfärbt sich die Lsg. unter HCl -Entw. und gibt beim Eingießen in W. das entsprechende Oxamidderivat. — Setzt man zur Lsg. des Imidchlorids in einem organischen Lösungsmittel konz. H_2SO_4 , so wird die gelbe Lsg. sofort entfärbt und das Oxamidderivat abgeschieden. — Diphenyl- und Di-o-tolyloxalimidchlorid geben mit NH_3 oder organischen Basen *Cyananilin*, bzw. *Cyantoluidin* oder Amidine. Bei der Einw. von alkoh. KOH verharzt die Diphenylverb., während Ditolylverb. den *Di-o-tolyimidoxalsäurediäthylester* gibt.

Experimenteller Teil. Beim Kochen von Oxanilid mit PCl_5 in Toluol entsteht das *Diphenyloxalimidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CCl} : \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; gelbe Nadeln und Blättchen aus Lg., F. 115°; l. in Lg., Ä., A., Eg., ll. in Bal., CS_2 , wl. in Gasolin und Methylalkohol, unl. in W., l. in Pyridin mit roter Farbe; geht beim Erhitzen mit W. oder verd. Alkalien in Oxanilid über; ist gegen alkoh. KOH sehr unbeständig. Bei allen diesen Zers. tritt Isonitrilgeruch auf. — Das Imidchlorid gibt beim Eintragen in w., konz. H_2SO_4 neben Sulfanilsäure und einer in Nadeln (Zersetzungspunkt 330°) krystallisierenden Anilinsulfosäure das *Isatin*. — Aus dem Imidchlorid in absol. A. wird durch 10%ig. alkoh. NH_3 das *Cyananilin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. — Beim Kochen mit Anilin und Bal. geht das Imidchlorid in das *Tetraphenyloxalamidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über; gelbe Prismen aus Bal. + Lg., F. 153°, ll. in Bal., Eg., swl. in Ä., Lg., Ä.; wl. in wss. HCl , ll. in alkoh. HCl . — Pikrat. Gelbe Prismen aus A., F. 192°. — Oxalat. Nadeln aus Ä. — Das aus dem Imidchlorid und Phenylhydrazin in A. erhaltene *Tetraphenyloxalhydrasidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Bal. in gelben, bei 200° schm. Nadeln, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in Pyridin, unl. in W., wl. in konz. HCl , ll. in alkoh. HCl ; die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 dunkelrot.

Beim Erwärmen von Oxal-o-toluid mit PCl_5 in Bal. auf dem Wasserbade entsteht das *Di-o-tolyloxalimidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{CCl} : \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_7$; gelbe Nadeln aus Bal., F. 131°; ist gegen alkoh. KOH beständiger als das Diphenylimidchlorid. — Beim Eintragen des Imidchlorids in w., konz. H_2SO_4 wird neben einer nicht untersuchten Toluidinsulfosäure das *o-Methyhisatin* (I.) erhalten; rote Nadeln durch Sublimation, rote, haarförmige Krystalle aus A. oder W., F. 266°; unl. in Bal., Ä., Lg., swl. in A., Methylalkohol, Eg., ll. in Pyridin; 1 g l. sich in ca. 1,5 l W.; gibt die Indopheninkr. — *o-Methyhisatindiphenylhydrason* (II.). Gelbe Nadeln aus A. +

Eg., F. 242°; wl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Eg. — *o*-Methylisatoxim (III). Gelbe Nadeln aus A., F. 235°; l. in A., Eg., swl. in W., unl. in Bzl. —



Gibt man zu einer Lsg. des Imidchlorids in h., absol. A. alkoh. KOH, so erhält man ein Gemisch von *Di-o-tolylimidooxalsäurediäthylester*, $C_7H_7 \cdot N : C(O \cdot C_2H_5)C(O \cdot C_2H_5) : N \cdot C_7H_7$, und *o-Tolylimido-o-tolylloxaminsäurediäthylester*, $C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_2H_5) : N \cdot C_7H_7$. Die beiden Verb. können durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lsg. des Gemisches mittels W., wobei der zuerst genannte Körper zunächst gefällt wird, oder durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden, wobei sich zunächst die zweite Verb. abscheidet. — Der Diäthylester wird aus Gasolin in würfelförmlichen Krystallen, aus A. in rhombischen Tafeln erhalten, F. 92°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unl. in W.; l. in konz. HCl. — Der in sehr geringer Menge gewonnene Monoäthylester krystallisiert aus verd. A. in haarförmigen Nadeln oder in Prismen, F. 91°; unl. in Gasolin, sonst ll. — Beim Hinzufügen von w. NH₃ zu einer Lsg. des Imidchlorids in h., absol. A. entsteht das *Cyan-o-toluidin*, $C_7H_7 \cdot N : C(NH_2) \cdot C(NH_2) : N \cdot C_7H_7$. — Aus dem Imidchlorid, *o*-Toluidin und Bzl. auf dem Wasserbade wird das *Tetra-o-tolylloxalamidin*, $C_7H_7 \cdot N : C(NH \cdot C_7H_7) \cdot C(NH \cdot C_7H_7) : N \cdot C_7H_7$, gewonnen; hellgelbe Tafeln aus Lg. + Bzl., F. 169°; ll. in Bzl., Eg., swl. in A., Lg., fast unl. in A.; swl. in konz. HCl, ll. in alkoh. HCl.

Zur Darst. des *Oxal-p-toluids* (HÜBNER, LIEBIGS Ann. 209. 371) wurde ein Gemisch von *p*-Toluidinoxalat mit fl. Paraffin rasch auf 200° erhitzt u. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dieser Temperatur gehalten. — Mit PCl_5 gibt das Oxaltoluid in sd. Toluol das *Di-p-tolylloxalimidchlorid*, $C_{16}H_{14}N_2Cl_2$; gelbe Blättchen aus Lg., F. 107°; l. in Eg., Bzl., weniger l. in Lg., Ä., A. — Durch w., konz. H_2SO_4 wird das Imidchlorid in das *p-Methylisatin*, $C_8H_8O_2N$ (MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2265), übergeführt; rote Blättchen aus W., F. 155°. — Aus dem Oxal-m-toluid (aus m-Toluidinoxalat bei 155–158° erhalten) entsteht mittels PCl_5 in sd. Bzl. das *Di-m-tolylloxalimidchlorid*, $C_{16}H_{14}N_2Cl_2$; gelbe Prismen aus Gasolin, F. 72°, sl. außer in Gasolin. — Das Imidchlorid gibt mit w., konz. H_2SO_4 in geringer Menge ein *Methylisatin*, das aus W. in orangefarbenen Nadeln vom F. 165° krystallisiert und mit dem von FINDEKLEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3551; C. 1905. II. 1678) beschriebenen *6-Methylisatin* identisch zu sein scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2850–62. 8/6. [21/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

I. K. Phelps und J. L. Hubbard, *Über die Veresterung der Bernsteinsäure* (cf. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 211; C. 1907. I. 1219). Die Methoden, die besten Ausbeuten an Ester zu erhalten, sind oft studiert. Die Vff. verändern das Verf. von EMIL FISCHER und SPEIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3252; C. 96. I. 429), indem sie die Ggw. von W. auf folgende Weise nach Möglichkeit ausschließen: Mit trockener Chlorwasserstoffsäure beladene Dämpfe von A. treten in eine ebenfalls HCl enthaltende absolut-alkoh. Lsg. von Bernsteinsäure ein. A., W. und HCl destillieren fortgesetzt durch den Rückflußkühler ab. Temperatur 100 bis 110°. Dabei geht wenig Ester über. Die Reinigung und das Aufsammeln des Esters wird genau beschrieben. In blinden Vers. betragen die Verluste nur ca. 2%. Der Ester wird schließlich bei 15 mm Druck und 140–150° destilliert. Je reiner der verwendete A. und die verwendete S. ist, um so größer wird die Ausbeute. Die Ausbeute steigt ferner mit der Reaktionszeit. Vergrößerung der Alkoholmenge

vergrößert die Ausbeute von einem gewissen Punkt an nicht mehr, dagegen ist die Menge HCl von großem Einfluß. Am vorteilhaftesten ist ein HCl-Strom. Die maximale Ausbeute der Vff. ist 96–97%. Ein Arbeiten in zwei Absätzen bringt keinen Vorteil, dagegen ist es nützlich, Spuren von gebildetem W. zwischendurch mittels einer Vakuumdest. (80°, 15 mm Druck) fortzuschaffen. So erhalten die Vff. in 5 Stunden 97,7% der Theorie bei Verwendung von 300 cem absol. A., der 1,25% HCl enthält, und von 50 g Bernsteinsäure. Ohne die eingeschobene Dest. ist die Ausbeute *ceteris paribus* 97%. Selbst ohne Rückgewinnung der kleinen Mengen überdestillierenden Esters ist die Ausbeute um 20% größer als bei jedem anderen Prozeß. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 368–74. Mai. Kent Chem. Lab. Yale-Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. N. Stokes und J. R. Cain, *Über Sulfocycansäure*. Im Anschluß an ihre Unters. über die colorimetrische Best. des Eisens (vgl. S. 267) berichten Vff. über eine Methode zur Darst. wss., von Fe und nicht fl. Verunreinigungen freier *Sulfocycansäure*leg. 100 Tle. grobgepulvertes NH_4CNS , das nicht Fe-frei zu sein braucht, werden in einem graduierten, mit Glasstopfen versehenen Zylinder in einem k. Gemisch aus 65 Tln. konz. H_2SO_4 und 100 Tln. W. gelöst. Nach Messung des Volumens wird die Leg. sofort in einem Schütteltrichter mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Amylalkohol ausgeschüttelt. Vorhandenes Fe bleibt vollkommen in der meist rosa gefärbten Säureschicht, während die amyalkoholische Leg. farblos ist. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten werden. Durch konzentriertere S. wird ein beträchtlicher Teil der Sulfocycansäure zersetzt, während etwas Fe beim Ausschütteln mit dem gleichen Volumen Amylalkohol mit in die amyalkoh. Leg. übergeht. Die entstandene, ca. 20–21%ige amyalkohol. Leg. ist unbeständig, wird gelb und scheidet schließlich Isopersulfocycansäure aus. Sie wird deshalb sofort zweimal mit dem gleichen Volumen W. ausgeschüttelt. Die Sulfocycansäure verteilt sich annähernd gleichmäßig zwischen Amylalkohol und W. Der erste Auszug ist demzufolge ca. 10%ig, der zweite ca. 5%ig, die verbleibenden Auszüge ca. 7,5%ig, während der Amylalkohol ca. 5% Sulfocycansäure zurückhält. Eine amyalkoh. Leg. dieser Konz. ist relativ beständig und kann zur Herstellung schwächerer wss. Lsgg. verwendet werden. Sie wird allmählich gelb, aber die gebildete Isopersulfocycansäure wird bei der Extraktion mit W. vollkommen vom Amylalkohol zurückgehalten. Die so dargestellte 7,5%ige wss. Leg. enthält ca. $\frac{1}{100}$ Amylalkohol, was für die meisten Zwecke ohne Bedeutung ist. Die allmählich sich bildende Isopersulfocycansäure kann durch Schütteln mit etwas Amylalkohol leicht entfernt werden.

Wss., durch Einw. von Mineralsäuren auf Alkalisulfocyanat dargestellte Sulfocycansäurelegg. sind von sehr wechselnder, vom Alter und der Konz. abhängiger Zus. Sie enthalten eine Subst., die mit H_2O_2 , Brom oder Persulfat ein gelbes, amorphes, in W. unl., in Amylalkohol ll. Oxydationsprod. gibt und deshalb die colorimetrische Best. des Fe stark beeinträchtigt. Diese scheinbar farblose Substanz kann durch Ausschütteln mit etwas Amylalkohol zum größten Teil entfernt werden. Sie unterscheidet sich von der Isodisulfocycansäure dadurch, daß letztere gelbe, in Amylalkohol unl. Oxydationsprodd. gibt. Nach der Analogie, die ihr sonstiges Verhalten mit dem der Isodisulfocycansäure zeigt, könnte sie die noch nicht isolierte Isosulfocycansäure, $\text{HN}:\text{CS}$, sein. Die B. gelber Oxydationsprodd. durch Persulfat wird durch Sättigung der Sulfocycansäureleg. mit Mercurisulfocyanat verhindert.

Isodisulfocycansäure, ($\text{HN}:\text{CS}$), eines der Prodd., die bei Einw. von Mineralsä. auf Sulfocyanate und bei der spontanen Zers. der Sulfocycansäure entstehen, wurde durch Einw. von KOH auf Isopersulfocycansäure dargestellt (vgl. FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 179. 204). Amorphe, gelbe Substanz, unl. in W., ll. in Amylalkohol.

Gibt mit SnCl_2 gelben, nicht rot u. krystallinisch werdenden Nd. Die wss. Lsg. wird durch Ferrisalze braunrot gefärbt, doch ist die Intensität der Färbung viel geringer, als die des Ferrisulfocyanats. Besonders bemerkenswert ist, daß die Färbung im Verlauf einiger Minuten verblaßt, u. daß die durch etwas gleichzeitig vorhandenes Ferrisulfocyanat hervorgerufene Färbung gleichzeitig mit verblaßt. Zusatz einer Spur Persulfat stellt die Färbung teilweise wieder her. Durch Persulfat, H_2O_2 , Bromwasser wird Isodisulfocyanäure sehr schnell unter B. gelber, palveriger, in W., Amylalkohol, Ä. unl. Körper oxydiert.

Isopersulfocyanäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$, entsteht bei der spontanen Zers. konzentrierterer Sulfocyanäurelsgg. entsprechend der Gleichung: $3\text{HCNS} = \text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2 + \text{HCN}$. Ist sie auch selbst kein Oxydationsprod. der Sulfocyanäure, so tritt sie doch häufig in Begleitung der Oxydationsprodd. auf. Sie kann daran erkannt werden, daß sie beim Erwärmen mit KCN entsprechend der Gleichung:



Sulfocyanäure gibt. Beim Erwärmen einer amylalkoh. Lsg. mit 10%iger SnCl_2 -Lsg. wird ein gelber Nd. gebildet, der schnell dunkler und dichter u. schließlich rot und krystallinisch wird und dann in h. Amylalkohol l. ist. Dieses Salz wird durch viel S. zers., bei Zusatz von mehr SnCl_2 , aber von neuem gebildet. Die Ggw. von Isopersulfocyanäure in wss. Sulfocyanäurelsg. kann dadurch nachgewiesen werden, daß der amylalkoh. Auszug in der angegebenen Weise mit SnCl_2 behandelt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 443–47. April. Chem. Lab. of the Bur. of Standards.)

ALEXANDER.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Acyl-ψ-derivate der Iminothiocarbaminsäure und ihre Isomeren*. Die durch Anlagerung von Chlorkohlensäureestern oder Säurechloriden an Thioharnstoff oder dessen nicht saure Monosubstitutionsprodd. sind Chlorhydrate einer Pseudoform $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ (Journ. Chem. Soc. London 83. 550; 91. 122; C. 1903. I. 1306; 1907. I. 1109). 1. Ist R ein aliphatisches Radikal, so entsteht bei der Abspaltung von HCl die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Base; ist diese ein Derivat des Thioharnstoffs selbst, so tritt die Acylgruppe aus; letztere wandert aber in einem Derivat eines substituierten Thioharnstoffs an dasjenige N-Atom, welches den Substituenten trägt, unter Bildung eines α,α-disubstituierten Thioharnstoffs. Letzterer aber lagert sich beim Schmelzen unter weiterer Wanderung der Acylgruppe in α-Acyl-β-arythiocarbamid um, so daß hier drei Formen einer Thioharnstoffmolekel beobachtet werden können. 2. Ist R aromatisch, so erfolgt der Übergang in die α,β-Form sehr viel leichter. 3. Ist R das Radikal eines Kohlensäureesters: $\text{R}'\text{O} \cdot \text{CO} \cdot$, so bewirkt die weniger saure Natur desselben eine Erhöhung der Stabilität der α,α-Form, die Umwandlung in die dritte Form ist nicht mehr sicher nachzuweisen, da bei höherer Temperatur völliger Zerfall eintritt. 4. Ist R bereits verhältnismäßig basisch: $\text{XYN} \cdot \text{CO} \cdot$ (X u. Y = Alkyl), so entstehen mit den Monosubstitutionsprodd. keine ähnlichen Verbb. mehr, während die mit Thioharnstoff gebildeten unter Abspaltung des sekundären Amins zers. werden.

Im experimentellen Teil werden noch weitere Additionsprodd. beschrieben. Gibt man zu fein verteiltem, mit w. A. angefeuchtetem Phenylthioharnstoff 1 Mol. Chlorkohlensäureäthylester, so erhält man einen nicht krystallisierenden Sirup des Chlorhydrates der ψ-Base, das mittels PAc. aus dem A. gefällt werden kann. Es zers. sich allmählich, schneller beim Erwärmen, unter CO_2 -Entw. *Iminophenylthiocarbaminsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus der wss. Lsg. des Chlorhydrates fällt wss. Pikrinsäure das Pikrat $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, als feinkrystallinischen Nd., F. 85–86°; beide Salze werden durch alkal. Pb-Lsg. entschwefelt.

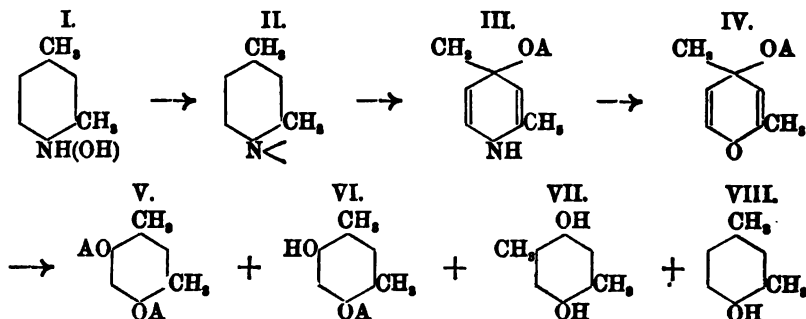
Neutralisiert man die wss. Lsg. des Chlorhydrates vorsichtig mit verd. Alkali, so scheidet sich ein bald erstarrendes Öl ab. Nach dem Festwerden ist der Körper nicht mehr in HCl l.; er ist *a,a*-Carboxäthylphenylthiocarbamid, $C_{10}H_{11}O_2N_2S = C_6H_5N(CO_2C_2H_5)CS.NH_2$, weiße Prismen aus A., F. 132—133°; die Konstitution folgt aus der fast quantitativen Zers. durch NaOH zu Phenylurethan und Rhodanwasserstoff. Die von HUGERHOFF zur Unterscheidung der *a,a*- und *a,b*-Verb. vorgeschlagene Rk. mit HgO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3649; C. 1900. I. 331) ist nicht einwandfrei. Weder durch Erhitzen, noch durch Einw. von verd. k. Alkali konnte die Isomerisation zur *a,b*-Verb. bewirkt werden. — Analog entsteht *a,a*-Carboxäthyl-*o*-tolylthiocarbamid, $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5N(CO_2C_2H_5)_2CS.NH_2$, farblose Prismen aus A., F. 149—150°, unl. in W.; w. konz. Alkali spaltet Rhodanwasserstoff ab. Aus dem Chlorhydrat der ψ -Base erhält man ein Pikrat, nicht aber aus der sich sofort umlagernden freien Base. — *a,a*-Carboxäthyl-*p*-tolylthiocarbamid, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, F. 146—147°, gibt mit konz. Alkali ebenfalls HCNS. — Beim Zusammengeben von *Chlorkohlensäurephenylester* mit Phenylthioharnstoff in Aceton scheidet sich das Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}O_2N_2S.HCl$, in weißen Krystallen ab, F. 115 bis 116° (Zers.); es wird beim Kochen mit W. unter B. von Phenylthioharnstoff zers.; aus der alkoh. Lsg. fällt Pikrinsäure ein gelbes Pikrat; alkal. Pb-Lsg. spaltet S beim Kochen ab, wobei aber bereits Umwandlung eintritt, da auch HCNS nachweisbar ist. Schüttelt man die k. alkoh. Lsg. mit $CaCO_3$, so scheidet sich aus dem w. alkoh. Filtrat auf Zusatz von W. *a,a*-Carboxyphenylphenylthiocarbamid, $C_{11}H_{13}O_2N_2S$, in glänzenden Blättchen, F. 144—145°, ab; h. Alkali zers. unter B. von HCNS, C_6H_5OH , $C_6H_5NH_2$, CO_2 , NH_3 u. $C_6H_5.NCS$. — *o*-Tolylchlorkohlensäureester und Phenylthioharnstoff geben das *Hydrochlorat*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S.HCl$, farblose Prismen, F. 114° (Zers.), aus dem mit $CaCO_3$ *a,a*-Carboxy-*o*-tolylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, weiße Prismen aus A., F. 103—104° entsteht; beide Verb. zeigen die bekannten Zers. — *p*-Tolylchlorkohlensäureester vereinigt sich in lebhafter Rk. mit Phenylthioharnstoff in Aceton. Das entstandene *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S.HCl$, F. 134° (Zers.) wird beim Kochen mit W. und alkal. Pb-Lsg. zers.; Abspaltung von HCl mittels $CaCO_3$ führt zu *a,a*-Carboxy-*p*-tolylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, lange Prismen, F. 133 bis 134°; es wird durch h. Alkali wie die Phenylverb. zers. — *Phenylchlorkohlensäureester* u. *o*-Tolylthioharnstoff geben in w. Aceton das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S.HCl$, F. 98—99° (Zers.), aus welchem *a,a*-Carboxyphenyl-*o*-tolylcarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, glänzende Prismen, F. 119—120°, erhalten wird; die Zers. mit h. Alkali ergibt neben den gewöhnlichen Prodd. *o*-Tolylthiocarbamid. — In gleicher Weise bildet *p*-Tolylthioharnstoff das *Chlorhydrat* $C_{15}H_{14}O_2N_2S.HCl$, F. 108° (Zers.), aus dem *a,a*-Carboxyphenyl-*p*-tolylcarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, glänzende Prismen aus A., F. 153°, erhalten wird.

Palmitylchlorid und *Thioharnstoff* geben in k. Aceton eine weiße Fällung des *Chlorhydrates* $NH_2.C(NH_2).S.CO.C_{15}H_{31}.HCl$, F. 111—113°, unl. in k. W.; die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. Pikrinsäure ein Pikrat; sd. W. zers. zu Thioharnstoff u. Palmitinsäure. — *Palmitylchlorid* und *Phenylthioharnstoff* erzeugen ein *Chlorhydrat*, $C_{26}H_{51}ON_2S.HCl$, F. 64—65°, aus dem $CaCO_3$ *a,a*-Palmitylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{31}CO.N.(C_6H_5)_2CS.NH_2$, lange Nadeln, F. ca. 74°, frei macht. Beim Erhitzen geht es leicht in die *a,b*-Verb., F. 62—63°, über. *Phenylacetylchlorid* u. *Thioharnstoff* geben in Aceton weiße Prismen des *Chlorhydrates* $C_8H_{10}ON_2S.HCl$, F. 81 bis 82°; es bildet ein Pikrat, orange Nadeln, F. 107—108° (Zers.) und wird durch h. W. in HCl, Phenyllessigsäure und Thioharnstoff zerlegt. — *Phenylacetylchlorid* und *Phenylthioharnstoff* bilden $C_{15}H_{21}ON_2S.HCl$, F. 130—131°, aus dem $CaCO_3$ *a,a*-Phenylacetylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{21}ON_2S$, Prismen aus A., F. 113—114°; unl. in W., wl. in h. A. u. Chlf. frei macht; starkes Alkali spaltet HCNS ab. Beim Erhitzen auf 110° geht es in die *a,b*-Verb. über, F. 109—110°. — Aus *Phenylbensylcarbamid*-

chlorid u. *Phenylthioharnstoff* konnten entsprechende Additionsprodd. nicht erhalten werden. Da bei den älteren Verss., aus dem Einw.-Prod. von *Benzoylchlorid* auf *Phenylthioharnstoff* die a,a-Verb. zu isolieren, stets nur a,b-Verb. erhalten wurde, wurde versucht, aus *Benzoesäureanhydrid* und *Phenylthioharnstoff* die a,a-Verb. darzustellen. In diesem Fall, wie auch beim *p-Tolylthioharnstoff*, konnten ebenfalls nur die a,b-Verbb. isoliert werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 119—20. 29/4.; Soc. 91. 912—31. Mai. Cork. QUEEN'S College.) FRANZ.

Eug. Bamberger, *Beiträge zur Kenntnis der Umlagerungen auf dem Gebiet der Arylhydroxylamine und der Chinole*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3886; C. 1903. I. 26.) Zusammenfassung der im folgenden referierten Arbeiten. Zweck der Untersuchungen ist, die bei der Einw. von alkoh. H_2SO_4 auf die aus p-substituierten Arylhydroxylaminen entstehenden tertiären Chinole eintretenden Rkk. zu erforschen.

Die experimentellen Ergebnisse sind folgende: *Xylylhydroxylamin* (I) verwandelt sich unter der Einw. von H_2SO_4 -haltigem A. in der Wärme sukzessive in Iminoxylochinoläther (III.), Xylochinoläther (IV.) und ein Gemisch von Xylorcindiäthyl- (V.) und wenig -monoäthyläther (VI.); gleichzeitig entstehen geringe Mengen Xylohydrochinon (VII.) und asymm. Xylenol (VIII.). Um die leicht in Ammoniak u. Chinol-



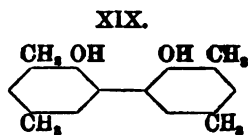
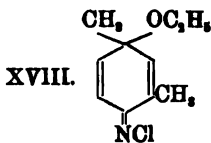
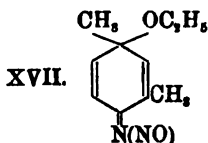
äther zerfallenden Iminochinoläther rein zu erhalten, bedarf es möglichst weitgehenden Ausschlusses von W.; ferner entsteht dabei Xylochinoläther neben wenig Xylohydrochinondiäthyläther und Dimethylechinol. — Xylochinol geht mit H_2SO_4 -haltigem A. in ein Gemisch von *m*-Xylorcindiäthyläther (V.) u. *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther über; mit einem Gemisch von 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. A. entstehen Xylohydrochinonmonoäthyläther neben wenig des entsprechenden Diäthers, ferner erhebliche Mengen asymm. Xylenol (VIII.) und Xylohydrochinon (VII.). — Xylochinoläther (IV.) liefert mit h. H_2SO_4 -haltigem A. überwiegend *m*-Xylorcindiäthyläther (V.), daneben *p*-Xylohydrochinondiäthyläther, wenig Xylorcinnmonoäthyläther und vielleicht Spuren von *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther.

Den Übergang vom Xylylhydroxylamin zum Iminoxylochinoläther und Xylochinoläther bildet der durch Anhydrierung entstehende Molekülrest II, der durch Addition von A. in III. übergeht. — Zur Erklärung der Umwandlung des Xylochinols, bzw. seines Äthyläthers stellt Vf. folgende „Arbeitshypothesen“ auf: Die Chinole und Chinoläther bestehen in wss. oder alkoh. Lsgg. teilweise (reversibel) als Hydrate, bzw. Alkoholate (z. B. IX.); ferner können sie, da sie unmittelbar mit einer CO-Gruppe zusammenhängende, doppelt gebundene C-Paare besitzen, W. oder A. unter B. von Verbb. des Typus X. addieren; diese Additionsprodd. bilden als Ketone Hydrate oder Alkoholate (z. B. XI.), bei denen Methyl und Hydroxyl nach Art der Pinakolinumlagerung Platz tauschen können (XII.). Die Anwendung

Anhang. Synthese des 2,4-Dimethylechinoläthyläthers. Dieser erfolgt aus Xylochinol, C_8H_8 und Na-Äthylat in sd. A.; das Wasserdampfdestillat enthält *p*-Xylohydrochinondiäthyläther und sehr wenig Dimethylechinoläthyläther. Aus Xylochinol, Na-Alkoholat, $AgNO_3$ und C_8H_8 ist er nicht darstellbar, ebenso wenig mit alkoh. H_2SO_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1906—17. 11/5. 20/3. Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Eug. Bamberger, Über die Einwirkung äthyl- u. methylalkoholischer Schwefelsäure auf asymm. *m*-Xylylhydroxylamin. II. Iminoxylochinoläther. (Mit Johannes Frei.) (Vgl. die vorsteh. Ref.) Die Rk. läßt sich beim Iminoxyloäther aufhalten, wenn sie unter Anwendung einer Mischung von konz. und rauchender H_2SO_4 bei niedriger Temperatur durchgeführt und rechtzeitig unterbrochen wird. Zum Nachweis der Iminogruppe diente Benzoylchlorid u. Chlorkalk, der ein Chlorimid liefert.

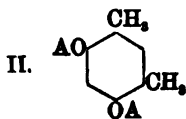
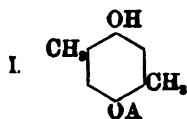
Einw. von Äthylalkoh. H_2SO_4 : Man trägt 101 g asymm. *m*-Xylylhydroxylamin unter Schütteln und Kühlung in ein Gemisch von 1 l absol. A. und 30 ccm H_2SO_4 (dargestellt durch Verdünnung von 10 ccm 47%ig. Oleum mit konz. H_2SO_4) ein und läßt 14 Stdn. stehen. Die Aufarbeitung durch Ausäthern etc. erfolgt ähnlich wie im vorstehenden Referat, nur unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln. Außer Iminoxylochinoläther entstehen Xylochinoläther, Xylochinol, asymm. *m*-Xylenol, asymm. *m*-Dixylenol (dieses wahrscheinlich durch Reduktion von Xylochinol durch unverändertes Xylylhydroxylamin), *p*-Xylohydrochinondiäthyläther, asymm. *m*-Äsoxylo, *p*-Xylochinon, asymm. *m*-Xylidin, Harz, NH_3 und Substanzen unauflöslicher Natur. — Iminoxylochinoläthyläther, $C_{16}H_{14}ON$ = III. (S. 228), ist ein ganz schwach gelbliches, ähnlich wie Xylochinoläthyläther, aber etwas stechend und basisch riechendes Öl, Kp_{11} . 98—98,5°; wl. in W., sl. in organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren. — Wird durch k. W. langsam, durch h. W. oder SS. rasch zu Xylochinoläther und NH_3 hydrolysiert und gibt mit einer wss. Lsg. von *p*-Nitrophenylhydrazin momentan *p*-Nitrophenyläsoxylo. — Die k. Lsg. in verd. H_2SO_4 gibt mit $NaNO_2$ -Lsg. das mit w. verd. H_2SO_4 leicht in Xylochinoläthyläther übergehende Nitrosamin XVII. — Mit k. Chlorkalklsg. gibt der Iminoäther 2,4-Dimethylechinoläthylätherchlorimid, $C_{10}H_8ONCl$ = XVIII.; weiße, glänzende, flache Nadeln oder Prismen, F. 31,5°; riecht chlorkalkähnlich, ist swl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; äußerst rasch mit Wasserdampf flüchtig, oxydiert KJ in essigsaurer Lösung zu J. — Benzoylderivat des Iminodimethylechinoläthyläthers, $C_{17}H_{14}O_2N$, feine, seidenglänzende, farblose Nadelchen (aus A. oder Bzl.), F. 79—80°; nebenbei entstehen bei der Benzoylierung farblose Nadeln vom F. 192—192,5°. — asymm. *m*-Dixylenol, $C_{16}H_{18}O$ = XIX., weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 137,5 bis 138°.



Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 . (Mit Adolf Hartmann.) Man verd. 15 g 25%ig. Oleum mit konz. H_2SO_4 auf 45 ccm, mischt mit 1400 ccm absol. k. CH_3OH , trägt unter Kühlung und Schütteln 141 g Xylylhydroxylamin ein, stumpft nach 42-stünd. Stehen in der Kälte unter Kühlung $\frac{1}{2}$ der S. mit MgO ab, destilliert $\frac{1}{2}$ des A. im Vakuum bei 20—25° ab, gießt den Rückstand in 1 l n.- H_2SO_4 u. äthert wie oben aus. — Imino-2,4-dimethylechinolmethyläther, $C_8H_{11}ON$, schwach gelbliches, leicht bewegliches, in NaCl-Eismischung nicht erstarrendes, dem Äthyläther ähn-

lich riechendes und wie dieser hydrolysierbares Öl, Kp_{15} 94–95°; wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; ist nitrosier- und benzoysierbar. — *Inino-2,4-dimethylchinolmethylätherchlorid*, $C_9H_{11}ONCl$, glänzende, farblose, sehr leicht mit Dampf flüchtige, chlorkalkähnlich riechende Prismen (aus w. PAe.), F. 62,5–63,5°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer W., swl. in k., all. in h. PAe. Oxydiert K.J. — *2,4-Dimethylchinolmethyläther*, $C_9H_{11}O$, farblose, glasglänzende, zugleich campher- und pfefferminzartig riechende Prismen (aus PAe.), F. 40–40,5°; für sich, sowie mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; ll. in organischen Lösungsmitteln, all. in W. von gewöhnlicher Temperatur. Entfärbt sodahaltiges $KMnO_4$ sofort. Die was. Lag. gibt mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin *p-Nitrophenylascocylol*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1918–32. 11/5. [20/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

Eug. Bamberger u. Johannes Frei, *Über die Einwirkung von Fettalkoholen auf 2,4-Dimethylchinol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure*. (Vergl. die vorstehenden Reff.) 2,4-Dimethylchinol lagert sich mit H_2SO_4 - (auch HCl -) haltigen Alkoholen der Hauptsache nach in ein Gemisch von p-Xylohydrochinonmonoäthern



(I.) u. m-Xylorcin-diäthern (II.) um. Daß I. u. II. nebeneinander, nicht auseinander entstehen, folgt daraus, daß sie sich mit w. alkoh. H_2SO_4 nicht verändern. Bei Zimmertemperatur überwiegt die B. von II.,

während auf sd. Wasserbade die B. von I. viel mehr beschleunigt wird, und zwar in dem Grad, daß in der n-Propylreihe die Hydrochinonumlagerung die Resorcinumlagerung bedeutend überholt. Rk. I. wächst auch mit der Konzentration der S. — Da Xylorcin durch H_2SO_4 -haltigen A. (1 Mol. konz. H_2SO_4 + 30 Mol. A.) selbst bei 3-stdg. Erhitzen nicht verändert wird, kommt es bei der obigen B. seines Diäthyläthers als Zwischenprod. nicht in Betracht. Auch Xylohydrochinon wird durch das angegebene H_2SO_4 -A.-Gemisch nur im minimalen Betrag ätherifiziert.

Experimenteller Teil. Einw. von H_2SO_4 -haltigem Äthylalkohol auf 2,4-Dimethylchinol. Man erwärmt 4 g 2,4-Dimethylchinol mit 60 ccm absol. A. und 2 ccm konz. H_2SO_4 2 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad. — *p-Xylohydrochinonmonoäthyläther*, $C_{10}H_{14}O_2$ = I., weiße, seidenglänzende, xylenolartig riechende Nadeln, F. 80,5–81,5°; swl. in h. W., all. in k. Ä., A. und h. Lg., all. in k. Lg.; gibt mit $FeCl_3$ beim Erwärmen Xylochinongeruch. Konstitutionsbeweis durch Verseifung zu p-Xylohydrochinon mit HJ, durch Synthese aus Xylohydrochinon u. alkoh. H_2SO_4 , sowie durch Diazotieren u. Umkochen von p-Dimethyl-p-phenetidin. — *m-Xylorcin-diäthyläther*, $C_{12}H_{18}O_2$ = II.; lange, glasglänzende, flache Nadeln, F. 75°, Kp_{15} 132°; swl. in W., ll. in k. Lg., PAe., Bal., Chlf., Aceton, swl. in k., all. in sd. Ä.; mit Wasserdampf flüchtig. Gibt mit HJ Xylorcin, $C_9H_{11}O_2$; weiße, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Bal.), F. 124–125°; ist durch C_2H_5J u. Na-Äthylat, aber nicht durch w. alkoh. H_2SO_4 ätherifizierbar.

Einw. von H_2SO_4 -haltigem CH_3OH . Man läßt eine Lag. von 4 g Dimethylchinol in 40 ccm absol. CH_3OH u. 2 ccm konz. H_2SO_4 4 Tage stehen. — *m-Xylorcin-dimethyläther*, $C_{11}H_{15}O_2$, flache, weiße Nadeln, naphthalinähnliche Blättchen oder wasserhelle Tafeln (aus CH_3OH), F. 67°; wl. in k., ll. in h. CH_3OH und A., all. in Lg., PAe., Ä., Aceton und Chlf.; mit Dampf flüchtig. Entsteht auch aus Xylorcin CH_3J , Na u. CH_3OH ; gibt mit HJ Xylorcin, verharzt mit konz. HCl bei 150–160°. — *p-Xylohydrochinonmonomethyläther*, $C_9H_{13}O_2$, weiße, seidenglänzende, mit Dampf flüchtige Nadeln, F. 90°; all. in CH_3OH , A., Ä., Chlf., Aceton, swl. in k., ll. in sd. Lg., wl. in sd. W. Mit Chlorkalk tritt Xylochinongeruch auf, mit HJ entsteht

Xylohydrochinon. Die Konstitution folgt auch aus der Synthese durch Diasotieren u. Umkochen von Dimethyl-*p*-anisidin, das durch Einw. methylalkohol. H_2SO_4 auf *p*-Xylylhydroxylamin erhalten wird.

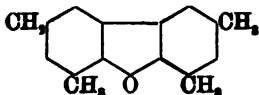
Einw. von H_2SO_4 -haltigem *n*-Propylalkohol. Angewandt 2 g Xylochinol, 30 g absoluter Propylalkohol und 1 ccm konz. H_2SO_4 . — *m*-Xylorcindipropyläther, $C_{14}H_{22}O_3$, weiße, seidglänzende Nadeln (aus h. A.), F. 33,5°; ll. in Ä., Aceton, Chlf., A. und PAe., swl. in sd. W., leicht mit Dampf flüchtig. — *p*-Xylohydrochinonmonopropyläther, $C_{11}H_{16}O_2$, weiße, seidglänzende Nadeln (aus. sd. Lg.), F. 75°; sl. in Ä., A., Chlf., Aceton, sd. Lg., wl. in k. Lg. u. sd. W., swl. in k. W.; leicht mit Dampf flüchtig.

Einw. von H_2SO_4 -haltigem *n*-Butylalkohol. Man läßt 2 g Xylochinol, 30 g *n*-Butylalkohol u. 1 ccm konz. H_2SO_4 12 Tage bei Zimmertemperatur stehen. — *p*-Xylohydrochinonmonobutyläther, Krystalle, F. 40–45°; mit Dampf flüchtig. — *m*-Xylorcindibutyläther, $C_{16}H_{26}O_3$, farblose, atlasglänzende Blättchen (aus A.), F. 42°; sl. in Ä., Lg., wl. A. und Bzl., swl. in k. A. und sd. W.; mit Dampf nur langsam flüchtig.

Anhang. *m*-Xylorcinnomomethyläther, $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5(CH_2)_3OCH_2OH$; entsteht aus *m*-Xylorcin u. Na-Methylat; seidglänzende Nadeln (aus Lg.), F. 78°; ll. in A., Aceton, Ä., sd. Lg., wl. in k. Lg. und sd. PAe. u. W. Verändert sich mit methylalkoh. H_2SO_4 nicht; dies beweist, daß die *m*-Xylorcindialkyläther nicht durch die ätherifizierende Wrkg. der H_2SO_4 -haltigen Alkohole aus primär erzeugten sauren Äthern hervorgehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1932–49. 11/5. [30/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Eug. Bamberger u. Josef Brun, Über die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf 2,4-Dimethylchinol. Bei Anwendung von mehr H_2SO_4 (vgl. die vorsteh. Ref.) bleibt der Ertrag von *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther swar annähernd derselbe, der *m*-Xylorcindiäthyläther verschwindet indes gänzlich; dafür wächst die Menge des asymm. *m*-Xylenols u. des *p*-Xylohydrochinons, u. es entstehen außerdem etwas *p*-Xylohydrochinondiäthyläther, eine amorphe S. und Dicylenol.

Experimentelles. Man übergießt je 3 g 2,4-Xylochinol mit der 3/4-fachen Menge alkoh. H_2SO_4 (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 2 Vol. absol. A.) unter Kühlung, läßt ca. 22 Stdn. stehen und dest. fraktioniert mit Wasserdampf. Im Destillat findet sich neben *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther Dicylenol, $C_{14}H_{18}O_2$ (Formel XIX, S. 230); weiße, glänzende Nadeln oder anscheinend rhombische Platten (aus Ä. oder Lg.), F. 137,5–138°; sl. in A. und Ä.; ll. in sd., swl. in k. Lg., wl. in w., swl. in k. PAe., wl. in W.; langsam flüchtig mit Wasserdampf, ll. in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. olivgrün. — Durch Erhitzen mit Sand, auch mit Zinkstaub, geht es in Tetramethyläbensofuran, $C_{16}H_{16}O$, über (Formel nebenstehend); weiße, perlmutterglänzende, beiderseitig zugespitzte Blättchen (aus 40%ig. A.), F. 90–90,5°; ll. in Ä., Aceton und sd. A., wl. in k. A., kaum l. in W.; rasch mit Dampf flüchtig, unl. in Alkalien.



— Aus dem Dampfdestillat sind noch *p*-Xylohydrochinondiäthyläther und asymm. *m*-Xylenol (charakterisiert durch Nitrierung) isolierbar. — Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand enthält eine mit verd. NaOH extrahierbare, dunkelbraune, amorphe Säure $C_{11}H_{12}O_2$ (?); bei einem Vers. wurde ferner eine alkalunl., chinonartige Verb. $C_{10}H_{10}O_4$ (?) isolierbar; hell goldgelbe, flache Nadelchen (aus sd. Amylalkohol), F. 297–298°; wl. in sd. A., ll. in sd. Xylol und Cumol; sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zers. Wird durch Zinkstaub und h. Eg. nicht reduziert.

Da *p*-Xylohydrochinon durch 24-stünd. Einw. von alkoh. H_2SO_4 (1 Vol. konz.

H_2SO_4 + 2 Vol. absol. A.) nur wenig Monoäther und keinen Diäther liefert, ist es unwahrscheinlich, daß seine beiden Äther durch nachträgliche Ätherifizierung entstanden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1949—55. 11/5. [30/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

Eug. Bamberger, *Umlagerungen des 2,4-Dimethylchinoldiäthyläthers*. (Mit Johannes Frei.) Theoretisches s. S. 228. Die Umlagerung erfolgt durch 4-stünd. Kochen von 12 g 2,4-Dimethylchinoldiäthyläther mit 180 ccm absol. A. u. 6 ccm konz. H_2SO_4 . Es entstehen fast 10 g m-Xyloreindiäthyläther, ca. 1,7 g p-Xylohydrochinondiäthyläther (indirekt nachgewiesen), ca. 0,5 g m-Xyloreinmonoäthyläther, Spuren von p-Xylohydrochinonmonoäthyläther (?) und etwas Harz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1956—58. 11/5. [30/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

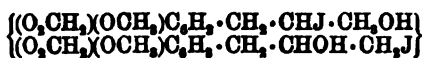
A. Wahl, *Über den Benzoylglyoxylsäureäthylester*. (Kurztes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 1035.) Nachzutragen ist folgendes: Das *Hydrat des Benzoylglyoxylsäureäthylesters*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist neuerdings in kristallinischer Form erhalten worden; große, durchscheinende Blättchen aus Ä. + PAe., F. 68°. — Die stark gefärbten Rückstände der Darst. des Benzoylglyoxylsäureesters schieden im Laufe mehrerer Monate eine geringe Menge eines festen Körpers von der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$, durchscheinende Prismen aus sd. Ä., F. 62—63°, ab. — Das aus Hydroxylaminchlorhydrat und Benzoylglyoxylsäureäthylester in Ggw. von ZnO nach

CRISMER entstehende *Oximinophenylisocassolon*, $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} : \text{NOH}$, kristallisiert in gelben Blättchen vom F. 176° — Das *Dianilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, besitzt höchst wahrscheinlich die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$. — Bei der Einw. von Semicarbasid auf den Benzoylglyoxylsäureäthylester entsteht neben dem Disemicarbazon eine in gelben Nadeln kristallisierende Verb., die auf dem Hg-Bad bei 180° schm. u. nach dem Wiedererstarren sich bei 220° von neuem unter Zers. verflüssigt. — Der *2-Phenylchinocalin-3-carbonsäureäthylester* löst sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe und wird durch sd. alkoh. Kalilauge leicht zur *2-Phenylchinocalin-3-carbonsäure*, weiße Nadeln aus Eg., F. 166—167°, unl. in W., verseift. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 461—68. 5/5. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

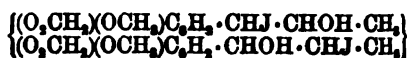
Frédéric Reverdin, *Über die 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure*. Zur Darst. des Methylesters der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure haben REVERDIN und DELETRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 971; C. 1906. I. 1164) den Methyl ester der p-Dimethylaminobenzoesäure zunächst nitriert und dann das erhaltene Nitroprod. reduziert, da die Ausführung dieser Operationen an der S. selbst Schwierigkeiten zu bereiten schien. Wie STEINER dem Vf. mitteilt, geht indes die p-Dimethylaminobenzoesäure selbst bei der Nitrierung mittels 30%ig. HNO_3 bei 30° oder mittels H_2SO_4 + HNO_3 in konz. schwefelsaurer Lsg. bei 5—10° in die 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure (Ausbeute 56% bzw. 63%) über (vgl. NOELTING, DEMANT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1028; C. 1904. I. 1207; BAUDISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4293; C. 1907. I. 556). Als Nebenprod. erhielt STEINER bei beiden Verff. das 2,4-Dinitrodimehylamin. — Nach Vers. des Vf. gibt die STEINERsche S. mit Methylalkohol + H_2SO_4 einen Methyl ester, der mit dem von REVERDIN u. DELETRA beschriebenen identisch ist. — Wendet man in dem STEINERschen Verf. eine größere Menge HNO_3 an, so erhält man außer den genannten Prodd. das 2,4-Dinitromonomethylamin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. — Bei der Nitrierung mittels Nitriersäure entsteht auch p-Nitromethylamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. — Bei der Nitrierung der Nitrodimehylaminobenzoesäure in Eg. durch HNO_3 von D. 1,52 bei 40° wurden

neben noch nicht identifizierten nitrierten Carbonsäuren und dem Dinitromonomethylanilin das 2,4,6-Trinitrodimethylanilin, $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$, erhalten. — Bei einem unter gleichen Bedingungen ausgeführten Vers. konnte eine Säure isoliert werden, die sich aus A. in gelben Krystallen ausschied und die von NOELTING u. DEMANT dargestellte Nitromethylaminobenzoesäure zu sein scheint. — Nitriert man die Nitrodimethylaminobenzoesäure in konz. schwefelsaurer Lsg. mittels HNO_3 von D. 1,52 und erwärmt die Lsg. kurze Zeit auf 45° , so erhält man ein Prod., das nur teilweise in Na_2CO_3 l. ist. — Das unl. Nebenprod. ist 2,4,6-Trinitrophenylmethyl-nitramin (I), $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2$; gelbe Krystalle aus A., F. 129° . — Aus dem in Soda l. Anteil läßt sich eine Säure $C_6H_3O_5N_4$ (Trinitrodimethylaminobenzoesäure?) isolieren, die aus A. in gelben, bei 193° schm. Blättchen krystallisiert. Sie gibt ein Ba- und Na-Salz und einen in gelben Blättchen vom F. $122-123^\circ$ krystallisierenden Methylester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2442—48. 8/6. [2/5.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 458—66; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 618—23. 20/6.) SCHMIDT.

E. Rimini u. F. Olivari, *Über das Myristicin*. Vf. haben das Myristicin u. sein Isomeres mit dem BOUGAULTschen Reaktiv (vergl. BOUGAULT, Ann. Chim. et Phys. 25. 483; C. 1902. I. 1056, sowie SZÉKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2421; C. 1906. II. 780) behandelt. Eine Lsg. von 12 g Myristicin in 95%ig. A. wird mit 7—8 g gelbem HgO versetzt, abgekühlt, geschüttelt, allmählich mit 17 g Jod behandelt und das Filtrat mit W., KJ und Natriumbisulfit versetzt. Das sich abscheidende farblose, dichte Öl, beim Erhitzen sich zers., entsprach der Zus. $C_{11}H_{19}JO_4$. 2 Mol. Isomyristicin ergaben, analog mit 1 Mol. HgO u. 4 Mol. Jod behandelt, ebenfalls ein Öl derselben Zus., isomer mit dem aus Myristicin erhaltenem Prod. Die beiden Verbb. entsprechen wohl den Formeln:



Jodverb. des Myristicins



Jodverb. des Isomyristicins.

Bei Anwendung der doppelten Mengen HgO liefert Isomyristicin ein anderes Prod., Öl, das sich mit Bisulfit verbindet und in alkoh. Lsg. mit Semicarbasidchlorhydrat und Natriumacetat, das Semicarbason des Methoxymethylendicarboxylhydratop-aldehyds, $(O_2CH_2)(OCH_2)C_6H_4CH(CH_3)CH:NNHCONH_2$, (aus A.) weiße Kryställchen, F. 140° , gibt. Der daraus freigemachte Aldehyd, Öl, Kp. $288-290^\circ$ ohne Zers., gab mit Benzolsulphydroxylaminosäure die Hydroxamsäurerk. mit $FeCl_3$ u. mit Kupferacetat einen grünen Nd. der Zus. $(O_2CH_2)(OCH_2)C_6H_4CH(CH_3)C \begin{array}{c} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} Cu$. Bei der Oxydation von Isomyristicin in alkoh. Lsg. entstehen größere Mengen Acetal, weshalb sich die Anwendung von mit W. gesättigtem Ä. empfiehlt. Durch diese Unters. findet die Annahme Bestätigung, daß Myristicin und Isomyristicin eine Allyl-, bezw. Propenylkette enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 663—65. 21/4. Sassari. Chem. pharmaceut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Paul Hoering, *Über die Dibromide der Piperonylacrylsäure und ihres Äthylesters*. Im Anschluß an seine Unters. über die Dibromide von Propenylphenoläthern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1096; C. 1906. I. 1254) hat der Vf. die Dibromide der Piperonylacrylsäure, $CH_2:O_2:C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, u. ihres Äthylesters untersucht, um im Vergleich mit dem Isosafrolidibromid den Einfluß festzustellen, den der Ersatz der endständigen CH_2 -Gruppe durch CO_2H , bezw. $CO_2 \cdot C_2H_5$, auf die Reaktionsfähigkeit der Bromatome ausübt. Diese wird dadurch bedeutend gesteigert. — Das Piperonylsäuredibromid, $CH_2:O_2:C_6H_4 \cdot \overset{\overset{\text{Br}}{\text{C}}}{\text{CH}} \text{Br} \cdot \overset{\overset{\text{Br}}{\text{C}}}{\text{CH}} \text{Br} \cdot CO_2H$, sowie

sein Ester reagieren mit A. unter Ersatz des α -Bromatoms durch $\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — Mit wss. Aceton gibt das Säuredibromid neben Bromaceton die *Piperonylacrylsäure* und in geringer Menge das *Methylenedioxy- ω -bromstyrol*, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CHBr}$, das fast quantitativ bei der Einw. von Na-Acetat auf die w. Eg.-Lsg. des Dibromids entsteht. Eine Oxybrompiperonylpropionsäure wird nicht erhalten. — Auch bei der Einw. von wss. Aceton auf das Esterdibromid tritt die B. von Bromaceton ein; es gelingt, eine α -Oxy- β -bromverb. des Esters zu isolieren, jedoch ist sie nur schwer von dem gleichzeitig entstandenen Piperonylsäureester, in den sie auch durch alkoh. KOH übergeführt wird, zu trennen. Dieses abnorme Verhalten der Dibromide dürfte auf den Einfluß der CO_2H -Gruppe auf das β -Bromatom zurückzuführen sein. — Das Äthoxybromid des Esters geht bei der Einw. von Na-Äthylat in den ungesättigten Äther $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}$ über, der in zwei stereoisomeren Formen erhalten wurde. — Das *Dibromid des Piperonylacrylsäureesters* ist außer in der bereits beschriebenen Form vom F. 88° in einer Alloform vom F. 56–57° gewonnen worden. Beide Modifikationen geben identische Reaktionsprodd.; die Alloform zeigt eine größere Reaktionsfähigkeit.

Experimenteller Teil. *Piperonylacrylsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (REYCHLER, BAUDE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 616; C. 97. II. 270; FEUERSTEIN, HEIMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1469; C. 1901. II. 132). Farblose Nadeln aus A. und Lg., F. 67–68°. — Die bei der Bromierung des Esters nach REYCHLER in Chlf. oder CCl_4 gewonnenen isomeren *Dibromide*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$, werden durch Umkrystallisieren aus sd. Lg. getrennt. Aus dieser Lsg. scheidet sich zunächst die bei 88° schm. Verb. aus; durch Eindampfen ihrer Mutterlaugen und wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes aus PAe. (Kp. 30–40°) wird das Dibromid vom F. 56–57° erhalten, das in sehr guter Ausbeute im Dunkeln bei ca. –15° gewonnen wird. In direktem Sonnenlicht wird fast ausschließlich die hochschm. Modifikation gebildet. — *Dibromid der Piperonylacrylsäure*. F. 156°.

I. Über die Umsetzungsprodukte von Piperonylacrylsäureäthylesterdibromid (F. 88°). Beim Kochen des Dibromids mit Methylalkohol in Ggw. von Marmor entsteht der α -Methoxy- β -brompiperonylpropionsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$; Nadeln aus verd. A., F. 54–55°, ll. in allen organ. Lösungsmitteln. — α -Äthoxy- β -brompiperonylpropionsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Br}$. Zähl. Öl. — Das Dibromid gibt beim Kochen mit wss. Aceton in Ggw. von CaCO_3 den α -Oxy- β -brompiperonylpropionsäureester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$; prismatische Nadeln aus A. + Lg., F. 62°; geht mit alkoh. KOH unter HBr-Abspaltung in den Piperonylacrylsäureester über. — α -Acetoxy- β -brompiperonylpropionsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, durch Erhitzen des Dibromids mit Na-Acetat in Eg. erhalten. Nadeln aus Lg., F. 80°. — Beim Kochen der alkoh. Lsg. des Äthoxybrompiperonylpropionsäureäthylesters mit Na-Alkoholat wird ein Öl vom Kp₁₂. 197–200° erhalten, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Löst man die Krystallmasse in Lg., so scheidet sich zunächst der α -Äthoxypiperonylacrylsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, in Krystallen vom F. 69° und dann ein Isomeres, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$, in Nadeln vom F. 55–56° aus.

II. Über die Umsetzungsprodukte von Piperonylacrylsäuredibromid. α -Methoxy- β -brompiperonylpropionsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}$, beim Erwärmen des Dibromids mit methylalkoh. HCl oder neben der entsprechenden Methoxysäure beim Erwärmen mit Methylalkohol erhalten. Prismatische Krystalle aus A. und Lg., F. 97–98°. — α -Methoxy- β -brompiperonylpropionsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 150°. — Über die Einw. von wss. Aceton auf das Dibromid vgl. Einleitung. — Beim Kochen des Dibromids mit Natriumacetat und Eg. entsteht das *Methylenedioxy- ω -bromstyrol*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{CH}:\text{CHBr}$; Nadeln aus A., F. 56°; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; entfärbt

KMnO₄-Lsg. — Das Dioxybromstyrol gibt mit Br in Chlf. oder CS₂ das *Methylen-dioxybromstyrolbromid*, C₉H₆O₂Br₂; schwach gefärbtes Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2174—82. 8/6. [18/4.] Berlin. Privatlab.) SCHMIDT.

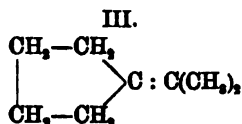
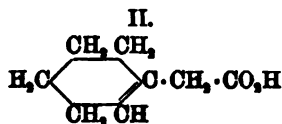
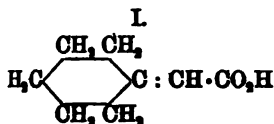
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 84. Abhandlung. *Über Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe und deren Abwandlungsprodukte*. S. das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907; S. 52. Als Ergänzung dazu ist folgendes nachzutragen. Vf. hat nachgewiesen, daß aus Cyclohexanolessigester entweder schon bei der Wasserabspaltung zwei isomere Säuren entstehen, oder daß bei der Verseifung des ungesättigten Esters mit Alkali partielle Isomerisation der ursprünglich gebildeten Säure stattfindet. In überwiegender Menge bildet sich die früher schon beschriebene Säure vom F. 38°; Kp.₁₄. 143—144°, die zweite Säure tritt nur in untergeordneter Menge (4—5% des Rohprod.) auf, so daß sie leicht zu übersehen ist; sie läßt sich isolieren, wenn man die aus Cyclohexanolessigester erhaltene ungesättigte S. mit Wasserdampf dest., die übergehende S. bleibt teils im Dest. gel., teils scheidet sie sich ölförmig aus, erstarrt aber manchmal bei mehrtägigem Stehen zu zentimeterlangen Nadeln, die, aus sehr verd. Methylalkohol umkristallisiert, bei 91—92° schm. Die S. scheint von KMnO₄ etwas langsamer angegriffen zu werden als die isomere S. vom F. 38°; sie liefert hierbei unter den bekannten Bedingungen reichlich Cyclohexanon. Die hochschm. S. ist danach jedenfalls als $\Delta^{1,2}$ -Cyclohexennessigsäure (I.) anzusehen. Da sie bei der Addition von Halogenwasserstoff in Eisessiglg. dieselben Verbb. liefert wie die S. vom F. 38°, so könnte man für diese die Formel einer $\Delta^{1,2}$ -Cyclohexennessigsäure (II.) annehmen, muß dann aber schließen, daß, da die S. beim Überhitzen Methenhexen liefert, gleichzeitig mit der CO₂-Abspaltung Bindungsverschiebung erfolgt; aus dem sonstigen Verhalten der S. hat sich aber noch nicht der Beweis erbringen lassen, daß man ihr Formel II. zuschreiben muß, sie liefert nämlich bei der Oxydation mit 1%iger KMnO₄-Lsg. (entsprechend einem Atom O) einen Aldehyd, C₇H₁₀O, der, aus dem Semicarbazon, F. 203—204°, mittels konz. Oxalsäurelg. regeneriert, um 175° sch. und benzaldehydartig riecht; bei der Oxydation mittels CrO₃ und H₂SO₄ liefert er Glutarsäure. Kocht man Cyclohexennessigsäure, F. 38°, nach FITTIG (LIEBIGS Ann. 233. 51) mit H₂SO₄, so geht sie fast ganz in ein Lacton über, das beim Kochen mit Alkali in Lsg. geht u. beim Ansäuern wieder ausfällt; dies Verhalten spricht wohl dafür, daß die S. β,γ -ungesättigt ist. — $\Delta^{1,2}$ -Cyclohexennessigsäureamid. B. durch Umsetzung der freien S. mit PCl₅ u. Einw. von NH₃-Gas auf das gewonnene Säurechlorid in Äth. Lsg.; Krystalle (aus Methylalkohol), F. 152—153°.

Wird das Ca-Salz der Cyclohexennessigsäure, die bequem aus Hexanolessigester durch Einw. von Eisessig-HBr, Reduktion der gebromten S. mittels Zinkstaubes in essigsaurer Lsg. und nachfolgende Verseifung darzustellen ist, im Gemisch mit essigsaurem Ca destilliert, so erhält man das Cyclohexylaceton (*Methylcyclohexylketon*) C₆H₁₁·CH₂·CO·CH₃, Kp. 198—200°; Semicarbazon, F. 165—166°.

Von dem bereits beschriebenen, durch Einw. von Brom und KOH auf Suberylacetamid entstehenden Suberylmethylamin wurden außer dem Kp. 193—195° noch folgende Daten bestimmt: D₄¹⁵. 0,8840, n_D¹⁵. 1,4719. Die Base zieht sehr leicht CO₂ an und ist mit Ätherdämpfen etwas flüchtig; Chlorhydrat, F. 229—232°. Bei erschöpfender Methylierung liefert sie ein bei 223° schm. Trimethylammoniumjodid, C₆H₁₃N(CH₃)₃J.

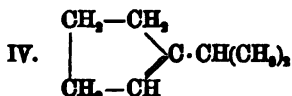
Die ebenfalls schon erwähnte Cyclopentenisobuttersäure wird aus Pentanolisobuttersäureester, den man aus Cyclopentanon und α -Bromisobuttersäureäthylester in Benzollsg. bei Ggw. von Zink erhält (Kp.₁₁. 108—113°), durch dreistündiges Erhitzen mit KHSO₄ auf 150—160° u. darauffolgende Verseifung dargestellt; unter gewöhnlichem Drucke trocken destilliert, liefert sie einen KW-stoff, C₆H₁₀, Kp. 136

bis 137°, D_{20}^{20} 0,817, $n_D^{20} = 1,4581$, der der Hauptmenge nach aus dem KW-stoff der Formel III. besteht, denn bei der Oxydation mit k. einprozentiger $KMnO_4$ -Lsg.



erhält man aus ihm Cyclopentanon neben Säuren und einem krystallisierenden Glykol, F. 61–63°; erwärmt man ihn etwa 10 Stdn. lang im Wasserbade mit alkoh. H_2SO_4 , so geht er in das etwas niedriger sd. *Isopropylcyclopenten* (IV.) über; dieses liefert ein krystallisiertes Nitrosochlorid, aus dem durch HCl-Abspaltung mittels Na-Methylat ein Oxim entsteht; das daraus durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 regenerierte Keton gibt ein Semicarbazon vom F. 183–185°.

Aus 1,4-Methylcyclohexanoleessigester entsteht bei der Abspaltung von W. und nachfolgender Verseifung nicht die von PERKIN und POPE (C. 1906. I. 236) auf anderem Wege dargestellte *Methylcyclohexenessäure* vom F. 70–71°, sondern ausschließlich die früher bereits beschriebene (LIEBIGS Ann. 347. 345; C. 1906. II. 602) Säure V. vom F. 42–43°; oxydiert man diese in alkal. Lsg. mit eiskalter 1%ig.



$KMnO_4$ -Lsg., so tritt an Stelle des erwarteten Ketons auch Methylhexanol auf. (LIEBIGS Ann. 353. 284–317. 7/6. [7/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 85. Abhandlung. *Über das Verhalten der Nitrite primärer Basen und über Ringverweiterung carbocyclischer Systeme*. (S. das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907; S. 54.) Nachzutragen ist, daß Vf. außer dem Cyclooctanon auch die übrigen Ketone in möglichst reinem Zustande dargestellt — *Cyclopentanon* u. *Cycloheptanon* aus dem Semicarbazon, *Cyclohexanon* aus der $NaHSO_4$ -Verb. regeneriert — u. ihre physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu denen des Cyclooctanons bestimmt hat. Cycloheptanon und Cyclohexanon erstarren in reinem Zustande sehr leicht zu krystallinischen MM. in einem Gemisch von festem CO_2 und Ä.; Cyclopentanon bleibt dagegen bei der so erzeugten Kälte noch ziemlich dünnflüssig. Im übrigen wurden ermittelt für Cyclopentanon, C_5H_8O : Kp. 129°, D_{20}^{20} 0,948, $n_D^{20} = 1,4366$; Mol.-Refr. gef. 23,19 (ber. 23,20); für Cyclohexanon, $C_6H_{10}O$: Kp. 155°, D_{20}^{20} 0,947, $n_D^{20} = 1,4603$; Mol.-Refr. gef. 27,82 (ber. 27,80); für Cycloheptanon (Suberon): Kp. 180°, D_{20}^{20} 0,9500, $n_D^{20} = 1,4604$; Mol.-Refr. 32,32 (ber. 32,40). Bemerkenswert ist der nur geringe Unterschied in der D. der vier Homologen, woraus auf regelmäßiges Ansteigen des Molekularvolumens mit zunehmender Erweiterung des Ring-systems zu schließen ist. Die gefundene Molekularrefraktion stimmt mit der berechneten gut überein; bezüglich des Dispersionsvermögens zeigen die vier Ketone keine wesentlichen Unterschiede. (LIEBIGS Ann. 353. 318–34. 7/6. [7/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Alexander Findlay u. Evelyn Marion Hickmans, *Gefrierpunktskurven der Mandeläuremethylester*. Nach H. W. B. ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 494; C. 99. I. 1012) kann man aus dem Verlauf der Schmelzpunktkurve eines Gemisches zweier optischen Antipoden die Existenz des Racemkörpers erkennen. Da

die mögliche B. eines partiell racemischen Körpers in dieser Weise noch nicht studiert worden ist, so untersuchen Vff. die Gefrierpunktkurve des Gemisches der *l*-Menthylester der *d*- u. *l*-Mandelsäure. Diese besitzt zwischen zwei eutektischen Punkten eine mittlere Kurve, welche der Beweis für die Existenz des *l*-Menthylesters der *r*-Mandelsäure ist. Die flache Gestalt derselben deutet eine teilweise Dissoziation in der fl. Phase an; der Umwandlungspunkt der racemischen Verb. scheint beträchtlich unter 0° zu liegen. Die Größe der Dissoziation kann nach KREMANN (Monatshefte f. Chemie 25. 1215; C. 1905. I. 161) berechnet werden; die experimentell bestimmte Gefrierpunktkurve liegt zwischen den für eine Dissoziation von 35 und 50% berechneten. — *r*-Mandelsäure-*l*-menthylester wurde nach MCKENZIE (Journ. Chem. Soc. London 85. 383; C. 1904. I. 1419) dargestellt; Krystalle aus PAe., F. 85–86°; $[\alpha]_D^{14.5} = -75,03^\circ$ in A. Bei der Darst. des *l*-Mandelsäure-*l*-menthylesters wurde an Stelle der Dest. Krystallisation aus A. zur Reinigung angewendet, um Racemisation zu vermeiden; F. 81°; $[\alpha]_D^{20} = -140,92^\circ$ in A. — *d*-Mandelsäure-*l*-menthylester hat, in gleicher Weise isoliert, F. 98°; $[\alpha]_D^{17.5} = -9,45^\circ$. — Die Best. der Gefrierpunkte erfolgte in bekannter Weise, eine wesentliche Racemisierung während derselben konnte nicht beobachtet werden. Folgende Gefrierpunkte wurden für die angegebenen %, des *l*-Mandelsäureesters im Gemisch erhalten:

100	94,88	89,03	86,57	85,17	77,83	72,92	63,54	58,26
77,6°	76,0°	73,8°	72,4°	72,8	76,2°	78,5°	82,1°	88,2°
54,65	50,00	45,87	41,77	36,15	33,63	26,08	14,03	0
83,5°	83,7°	83,7°	83,6°	82,3°	82,7°	86,1°	91,5°	97,2°

Bei den Werten 86,57 und 36,15% liegen eutektische Mischungen vor. — Zur Berechnung des Dissoziationsgrades wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des *r*-Mandelsäure-*l*-menthylesters bestimmt; aus der durch Zusatz von Mandelsäure zum Ester erhaltenen Erniedrigung wird $\delta = 0,283$ berechnet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 132–33. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 905–11. Mai. Birmingham. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Alexander Mc Kensie u. Herbert Bryan Thompson, Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten der *l*-Menthyl- und *l*-Bornylester der stereoisomeren Mandelsäuren. Bei der partiellen Verseifung von *d,l*-Mandelsäure-*l*-bornylester mit alkoh. KOH wird linksdrehendes mandelsaures Kalium erhalten, während nach den Ergebnissen der partiellen Esterifizierung von *d,l*-Mandelsäure mit *l*-Borneol die B. rechtsdrehenden Salzes zu erwarten war (Journ. Chem. Soc. London 85. 1249; C. 1904. II. 1304). (Vgl. auch MARCKWALD, MCKENZIE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 469; C. 1901. I. 666.) Eine Erklärung dieses Widerspruches konnte in der partiellen Racemisierung der zuerst entstehenden *d*-Mandelsäure durch Alkali gefunden werden (Journ. Chem. Soc. London 87. 1004; C. 1905. II. 673.) Um aber einen exakten Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung zu liefern, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Mandelsäure-*l*-bornylester gemessen, wobei es sich ergibt, daß in Übereinstimmung mit der schnelleren Veresterung der *d*-Mandelsäure deren Ester schneller verseift wird als der der *l*-Säure. Analoge Resultate wurden für die beiden Mandelsäure-*l*-menthylester erhalten. — Die Verseifungskonstanten der Bornylester sind wesentlich höher als die der Menthylester.

Experimentelles. Die beiden *l*-Menthylester sind bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 85. 1249; C. 1904. II. 1304) beschrieben worden. — *d*-Mandelsäure-*l*-bornylester wird aus den Komponenten nach FISCHER-SPIELER durch Einw. von HCl dargestellt. Nach 14-stdg. Erhitzen des Gemisches auf sd. Wasserbade wäscht man das Prod. mit verd. Na₂CO₃, dann mit W. u. vertreibt das unveränderte

Borneol durch Wasserdampfdest. Das zurückbleibende Öl wird im luftverd. Raum über H_2SO_4 getrocknet und in A. gel., aus dem es in einer Mischung von festem CO_2 u. A. in Krystallen erhalten wird, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder fl. werden. Man befreit die M. durch Erwärmen vom A. u. bringt sie durch Impfen mit einem in der Kältemischung erhaltenen Krystall zum Erstarren. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, F. $50-51^\circ$, ist unl. in W., ll. in organischen Solvensien; $[\alpha]_D^{20} +23,2^\circ$ ($c = 4,4425$ in A.). — *l*-Mandelsäure-*l*-bornylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, wird analog dargestellt. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Borneols bleibt ein leicht erstarrendes Öl zurück. Aus A. umkrystallisiert besitzt der Ester F. 78° u. $[\alpha]_D^{25} = -84,2^\circ$ ($c = 4,6375$ in A.); er ist in seiner Löslichkeit dem Ester der *d*-Säure ähnlich. — Die Verseifung der Ester wurde mit KOH in alkoh. Lsg. bei 27° ausgeführt. Zur Best. der Geschwindigkeit wurden in gemessenen Zeitabschnitten je 10 ccm der Rk.-Mischung entnommen und zu 25 ccm HCl verschiedener Konzentration gegeben; die freie S. wurde dann mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Ggw. von Phenolphthalein zurücktitriert. Aus den durchschnittlichen $\%$ -Zahlen für verseiften Ester wurde nach der Formel einer Rk. zweiter Ordnung die Konstante für jede Versuchsreihe berechnet. Folgende Resultate wurden erhalten:

HCl =	0,03095 n.	0,03374 n.	0,149 n.	0,07725 n.; t = 40°
<i>l</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -bornylester	26,1	25,1	16,6	81,2
<i>d</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -bornylester	27,8	27,2	19,2	84,9
HCl =	0,03576 n.	0,05411 n.		
<i>l</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	9,5	10,1	9,4	8,9
<i>d</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	12,3	12,1	12,1	12,0
HCl =	0,03384 n.	0,149 n.	0,07725;	t = 40°
<i>l</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	10,6	5,0	28,5	
<i>d</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	12,6	6,9	35,6	

(Proceedings Chem. Soc. 23. 113—14. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 789—97. Mai. Birmingham. Univ.)

FRANZ.

Robert Howson Pickard u. Joseph Kenyon, *Beiträge zur Chemie der Sauerstoffverbindungen. II. Die Verbindungen des Cineols, Diphenyloxyds, der Nitrosoverbindungen und der Carbamide mit Säuren und Salsen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 292; C. 1906. I. 1484.) Wie die Phosphinoxyde können auch andere O-Verbb. Additionsprodd. bilden, es ist aber nicht möglich, eine Gesetzmäßigkeit im Aufbau derselben zu erkennen. Um die Fähigkeit zur B. von Additionsprodd. nachweisen zu können, falls solche nicht direkt erhalten werden, wird die Löslichkeit einer Substanz in A. erstens für sich und dann beim Einleiten von HCl bestimmt. Verbb., welche verschiedene Löslichkeiten zeigen, vereinigen sich mit HCl und dann auch gewöhnlich mit Metallsalzen. Da nun *Diphenylsulfoxyd* Additionsverbb. gibt, das entsprechende *Sulfon* aber nicht, so ist anzunehmen, daß in letzterem die SO_2 -Gruppe ringförmige Konstitution hat, wobei die Nebenvalenzen zentrisch festgelegt sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *Nitrobenzol* u. *Asoxybenzol*. Vom *Nitrobenzol* konnte ein Salsanlagerungsprod. dargestellt werden, so daß wahrscheinlich die bimolekularen Nitroverbb. mit Hilfe von Sauerstoffnebenvalenzen $\text{R}\cdot\text{N}:\text{O}\cdots\text{O}:\text{N}\cdot\text{R}$ zu formulieren sind, wofür auch anzuführen ist, daß schon beim Auflösen die monomolekulare Form entsteht. Die dem *Nitrosodimethylamin* entsprechenden Körper bilden mit SS. gelbe Salse, dagegen sind die blauen oder grünen Metallsalsadditionsprodd. unter Mitwirkung von Nebenvalenzen des O aufgebaut; die Chloroplatinate nehmen aber eine besondere Stellung ein (vergl.

MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 89. 863; C. 1906. II. 337) und können nicht als Oxoniumkörper formuliert werden. Die B. der Salze u. Additionsverb. der *Carbamide*, welche auch bei *arylierten* beobachtet wird, ist ebenfalls auf Nebenvalenzen des O zurückzuführen (vgl. WERNER, LIEBIGS Ann. 322. 296; C. 1902. II. 427).

Experimentelles. Die Verb. des *Cineols* mit den beiden *Naphtholen* (DRP. 100551; C. 99. I. 764) bestehen aus molekularen Mengen der Komponenten; die Verb. des α -*Naphthols* hat F. 78°, die des β -*Naphthols* F. 50°. — *Cineolkobaltcyanwasserstoff* $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot H_2Co(CN)_6$, (BAEYER, VILGIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1201; C. 1902. I. 997), gelbe Krystalle aus A., F. über 285°. — *Cineolsinkjodid*, $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot ZnJ_2$, farblose Prismen aus der alkoh. Lsg. der Komponenten, welche bei 75–80° erweichen u. bei 130–131° schm.; nicht zerfließlich; wird durch h. W. zers. u. verliert beim Erwärmen auf 100–105° Cineol quantitativ. — *Cineolcadmiumjodid*, $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot CdJ_2$, farblose Würfel. — *Diphenylsulfoxydcadmiumjodid*, $[(C_6H_5)_2SO]_2CdJ_2$, harte Knöllchen aus A., F. 136°. — *Diphenylsulfoxydplatinchloridchlorwasserstoff*, $[(C_6H_5)_2SO]_2 \cdot H_2PtCl_6$, unregelmäßige Krystalle, F. 128°. — *Diphenylsulfoxydgoldchloridchlorwasserstoff*, $[(C_6H_5)_2SO]_2 \cdot HAuCl_4$, orange Prismen aus A., F. 117–118°. *Diphenylsulfoxydferrocyanwasserstoff*, $[(C_6H_5)_2SO]_2 \cdot H_2Fe(CN)_6$, weiße Platten. — *Nitrosobenzolcadmiumjodid*, $(C_6H_5NO)_2 \cdot CdJ_2$, weiße Krystalle, F. 114°, wird durch h. W. zers., kann aber aus A. umkrystallisiert werden. — *Nitrosodimethylanilinintrichloracetat*, $HO \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$, gelbe Krystalle, F. 103°. — *Nitrosodimethylanilinpikrat*, $HO \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_2$, gelbe Krystalle, bei 140° Zers. — *Nitrosodimethylanilinkobaltcyanid* $[ON \cdot C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2Co(CN)_6$, gelbe Krystalle, bei 140° Zers. — *Nitrosodimethylanilinchloroplatinat* hat die anormale Zs. $[ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$, bei 183° Zers. — *p-Nitrosodimethylanilinsinkchlorid*, $[(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO]_2 \cdot ZnCl_2$, stahlblaue Tafeln, F. 176° (Zers.) — *Carbamidplatinchloridchlorwasserstoff*, $[CO(NH_2)_2]_4 \cdot H_2PtCl_6$, rote, prismatische Rhomben aus verd. HCl, F. 119–120°. — *Phenylcarbamidchlorwasserstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CONH_2 \cdot HCl$, weiße Blättchen, F. 114–116° (Zers.), wird durch W. oder feuchte Luft zers. — *Phenylcarbamidsalpetersäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3$, farblose Blättchen aus konz. HNO_3 , F. 134 bis 135° (Zers.), wird durch W. zers. — *Phenylcarbamidgoldchloridchlorwasserstoff*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot HAuCl_4$, braune Nadeln, F. 147°, durch W. zers. — *Phenylcarbamidplatinchloridchlorwasserstoff*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orange Krystalle, bei 173–175° Zers. — *o-Tolylcarbamidtrichloressigsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$, entsteht beim Zusammenschmelzen der Komponenten, F. 94–96°, wird durch Lösungsmittel zers. — β -*Naphthylcarbamidchlorwasserstoff*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$, glänzende Blättchen, F. 154° (Zers.), wird durch Feuchtigkeit zers. — *Tetraphenylcarbamidferrichlorid*, $[(C_6H_5)_2N]_2CO]_2 \cdot FeCl_3$, hexagonale Tafeln, F. 54 bis 55°. — In der sehr verd. äth. Lsg. der Carbamide u. Oxamide erzeugen GREIGNARDsche Verb. weiße Ndd., aus denen durch verd. SS. die Amide zurückgewonnen werden; sie verhalten sich also wie die Ätheradditionsprodd. der magnesiumorganischen Verb.

Relative Löslichkeit verschiedener Körper in absol. A. u. in einer Lsg. von HCl in absol. A. Es werden bei 35° gesättigte Lsgg. der untersuchten Substanzen in den beiden Lösungsmitteln hergestellt u. durch Eindampfen von je 5 ccm die Löslichkeiten bestimmt. Durch Best. des F. der zurückgehaltenen Substanz wird festgestellt, daß eine Veränderung nicht eingetreten ist. *Diphenylsulfoxid*, *Benzolsulfonamid*, *Benzolsulfon-p-toluidid*, *m-Dinitrobenzol* u. *Asoxybenzol* zeigen ungefähr übereinstimmende Löslichkeiten, während *Diphenylsulfoxyd*, *Benzanilid* (zweimal), *Diphenylcarbamid* (ca. siebenmal), *Tetraphenylcarbamid* (ca. dreimal) u. *Oxanilid* (ca. dreimal) in alkoh. HCl leichter l. sind als in A.

Cineol und Alkylmagnesiumhalogenid. Fügt man eine Lsg. von Cineol in

trocknem $\bar{A}$. zu einer solchen von *Äthylmagnesiumjodid*, so entsteht ein gelblicher Nd. von $(C_{10}H_{16}O)_2 \cdot C_2H_5MgJ$, durch W. unter B. von Cineol zers.; gibt man aber überschüssiges Äthylmagnesiumjodid zu Cineol, so erhält man nach dem Verdampfen des $\bar{A}$. ein zähes Öl, welches beim Erhitzen auf 170–190° unter Gasentw. in eine harte M. übergeht. (Bei schnellem Erhitzen tritt eine explosionsartige Rk. ein, bei welcher Jod frei wird und *p-Cymol* neben hochpolymerisierten Verbb. gebildet wird.) Die gepulverte M. gibt bei 0° mit verd. H_2SO_4 ein Öl, aus welchem durch Wasserdampfdest. *Terpineol*, *A'-p-Menthenol-8*, isoliert werden kann, das durch Kp_{16} , 107° und F. 35°, sowie durch mehrere Derivate identifiziert wurde. Aus dem nichtflüchtigen Öl konnte ein *Diaterpen*, $C_{20}H_{32}$, Kp_{12} , 191° gewonnen werden. Dieselben Resultate erhält man mit CH_3MgJ oder C_2H_5MgBr . (Proceedings Chem. Soc. 23. 138–139. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 896–905. Mai. Blackburn. Municipal Technical School.) FRANZ.

E. Rimini u. F. Olivari, *Das Fenchon in der Ebulioskopie*. Um die Molekulargröße einiger anorganischer Verbindungen zu bestimmen, haben Verfasser das *Fenchon*, da dieses verschiedene Elemente und Salze gut löst, unverändert bleibt und überhaupt zu genauen Messungen sich eignet, als ebullioskopisches Lösungsmittel benutzt. Im gewöhnlichen BECKMANNschen Apparat mit Porzellanmantel unter Anwendung von Asbestschutz haben Vff. von reinem *Fenchon*, Kp . 192,5°, in *Asiiracen*, Kp . 360°, *Carbasol*, Kp . 355°, *Anthrachinon*, Kp . 380°, und *Benzil*, Kp . 347°, die Konstante k im Mittel zu 59,4 bestimmt, ein Wert, der dem von *Menthon* ($k = 62,5$) und von *Campher* ($k = 58,5$) sehr nahe steht. Ebulioskopische Molekulargewichtsbest. in Fenchon ergaben im Mittel für *Schwefel* 266, ber. für S, 256 und für *Arsenigdsäureanhydrid* 386, ber. für As_2O_3 , 396; für *Arsen-trijodid*, *Antimon-*, *Wismuttrijodid*, für *Quecksilberchlorid*, *-bromid* u. *-jodid* wurden dagegen ebullioskopisch die den Formeln AsJ_3 , SbJ_3 , BiJ_3 , $HgCl_2$, $HgBr_2$, u. HgJ_2 , entsprechenden monomolekularen Werte gefunden. Die Legg. von AsJ_3 , SbJ_3 , und BiJ_3 widerstehen dem längeren Kochen ohne Jodabscheidung; bei den Quecksilberhalogenverbb. nimmt die Löslichkeit in Fenchon vom Jodid zum Chlorid zu; das Cyanid dagegen ist fast vollständig unl. Auch Jod, Brom, Phosphor, Verbb. wie ZnJ_2 , S_2J_2 , AlJ_3 , etc. sind in Fenchon l., ohne daß jedoch Molekulargewichtsbest. durchführbar waren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 665–70. 21/4. Sassari. Chem.-pharmaceut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. Rodié, *Beitrag zur Kenntnis des Öles von Juniperus phoenicea*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 922; C. 1906. II. 1845.) Die oberhalb 180° übergehende Fraktion des Öles, 6,51% des Gesamtöles, ist eine rötlichbraune, dickliche Fl. von eigenartigem, an Wacholderholz erinnerndem Geruch, D_{15}^{20} 0,946, Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr $-1^{\circ} 10'$. Die Verseifung dieser Fraktion mittels alkoh. Kallilauge ergab die Ggw. von 6,37% Ester, berechnet als Linalylacetat, die Acetylierung die Ggw. von 20,14% freien Alkoholen. Ferner enthielt die Fraktion eine geringe Menge (0,0166%) eines Aldehyds von charakteristischem Geruch, in dem möglicherweise ein neuer Körper vorliegt. Den Estern, welche, wenn auch nicht ausschließlich, dem Öl seinen Geruch verleihen, liegen zahlreiche SS. zugrunde, von denen jedoch bis jetzt nur Essigsäure und Capronsäure mit Sicherheit identifiziert werden konnten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 492–97. 5/5. Grasse. Untersuchungsab. d. Firma GAUTIER FILS.) DÜSTERBEHN.

W. C. Blasdale, *Das ätherische Öl des pacifischen Lebensbaumes*. Durch Dest. von 13,8 kg lufttrockener Blätter des pacifischen Lebensbaumes (*Thuja plicata*) mit Wasserdampf erhält Vf. ca. 400 ccm eines dunkelbraunen, durchdringend terpen-

artig riechenden Öles, das die folgenden physikalischen Konstanten aufweist: Kp. 150—225°, D^{15}_D 0,8997, Brechungsindex 1,4575, optische Drehung im 100 mm-Bohr +1°45'. Bei fraktionierter Dest. geht die Hauptfraktion zwischen 198—200° über. Diese Fraktion (D^{15}_D 0,9142, Brechungsindex 1,4532, Drehung im 100 mm-Bohr —52°) stimmt in ihren Eigenschaften, mit Ausschluß der optischen Drehung, mit dem von WALLACH (LIEBIGS ANN. 272. 99; 275. 179) aus dem äth. Öl von *Thuja occidentalis* isolierten Thujon überein. Der Hauptbestandteil des Öles von *Thuja plicata* scheint ein Gemisch der beiden optisch-aktiven Modifikationen des Thujons zu sein, die durch Dest. nicht getrennt werden können.

Aus dem Holze von *Thuja plicata* wurde in geringer Menge eine krystallinische Substanz $C_{10}H_{12}O_2$ (F. 80°), isoliert, die den charakteristischen Geruch des Holzes besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 539—41. April. [14/1.] Berkeley. Univ. of California.)

ALEXANDER.

Marmaduke Barrowcliff, *Die Bestandteile des ätherischen Öles von American Pennyroyal. Vorkommen eines d-Menthons.* Eine größere Menge des ätherischen Öles von *Hedeoma pulegioides* (American Pennyroyal) hatte D^{15}_D 0,9297 und ein Drehungsvermögen +25°44' im 1 dm-Bohr bei 22°; das Öl löste sich im doppelten Volumen 70%ig. A. Durch Ausschütteln mit 10%ig. Na_2CO_3 werden ihm geringe Mengen von *Ameisensäure*, *Buttersäure* u. einer *Octyl-* u. *Decylessäure* (?) entzogen. Danach wurde mit 5%ig. KOH ausgesogen; die alkal. Lsg. wurde angesäuert und ausgeäthert, die äth. Lsg. mit Na_2CO_3 gewaschen und eingedampft, wobei eine geringe Menge eines nicht näher charakterisierten Phenols zurückblieb; von der Na_2CO_3 -Lsg. war *Salicylsäure* aufgenommen worden, welche offenbar als Ester im Öl vorhanden war. Zur Vorprobe auf Terpene wurde nun das Öl bei 60 mm destilliert, bis die Temperatur auf 120° gestiegen war. Das Destillat wurde in drei Fraktionen, I. —105°, II. 105—120° und über 120° sd. zerlegt, welche mit den später erhaltenen Fraktionen vereinigt wurden; I. enthält Pinen, aber keine olefinischen Terpene, II. enthält kein Phellandren. Der Rückstand der Dest. wurde zur Abscheidung des *Pulegons* mit wss. Natriumdisulfit 10 Tage lang geschüttelt; die abgeschiedene Disulfitverb. wird abfiltriert und das frei gebliebene Öl ausgeäthert. Aus dem Disulfitderivat und der wss. Lsg. wird beim Erwärmen mit wss. KOH das *Pulegon* in einer Ausbeute von 24,1% des Gesamtöles gewonnen. Nuncmehr wird das Öl 2 Stdn. lang mit alkoh. KOH gekocht; die in Lsg. gegangenen SS. werden mit H_2SO_4 frei gemacht und durch Wasserdampfdest. voneinander getrennt. Nach der Analyse der Ag-Salze scheinen die übergetriebenen SS. *Octyl-* und *Decylessäure* zu sein; das zurückgebliebene Öl destilliert bei 180—240° (20 mm); aus dem bräunlichen, öligen Destillat scheidet sich ein fester Körper ab, welcher Nadeln aus Essigester, F. 83—85°, bildet. Er hat wahrscheinlich die Zus. $C_9H_{14}O$, und bildet ein Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_9H_{14}O_4$. Die freien SS. und ihre Ester sind nur in geringer Menge vorhanden.

Die ganze Menge des noch zurückbleibenden Öles wird nun durch wiederholte Fraktionierung in zahlreiche Fraktionen zerlegt.

Die kleine Fraktion 155—165° enthält wenig *l-Pinen*. — Fr. 165—170° besteht hauptsächlich aus *1-Methyl-3-cyclohexanon* das nach Umwandlung in das Oxim durch fraktionierte Dest. von einer kleinen Menge KW-stoffen getrennt werden kann. Das Oxim, $C_7H_{11}ON$, Kp. 130°, erstarrt zu Nadeln, F. 41—43°; *Semicarbazon*, $C_7H_{11}ON_2$, Tafeln aus A., F. 182—183°. Das aus letzterem wieder freigemachte Methylcyclohexanon, $C_7H_{12}O$, ist ein farbloses Öl, Kp. 167—168°; D^{20}_D 0,9154; $n_D^{20} = +12^\circ$ (1 dm Rohr) $[\alpha]_D = +13,1^\circ$. Der bei der Dest. des Oxims erhaltene Vorlauf sd. bei 170—178°; bei der Einw. von Br und Umkrystallisieren aus Essigester erhält man *Dipententetrbromid*, F. 124°, und eine kleine Menge *Limonentetrbromid*, F.

104°. — Fr. 170—180° enthält kleine Mengen Dipenten und Limonen. — Die nun folgenden Fraktionen sind klein und bilden offenbar den Übergang zu den Fraktionen 207—212° und 212—217°. Diese beiden sind gleich zusammengesetzt und machen den größten Anteil des Öles aus. Ein Teil derselben wird mittels Bisulfit vom noch vorhandenen Pulegon befreit und in Semicarbazon verwandelt. Wird dieses aus A. umkrystallisiert, so krystallisiert zunächst *l*-Menthonsemicarbazon in Nadeln, F. 184—186°; durch Spaltung mit verd. H_2SO_4 wird daraus das Keton $C_{10}H_{18}O$, Kp. 207—208° isoliert; D_{20}^{25} 0,8957; $\alpha_D = -10^{\circ}8'$ (1 dm-Rohr); $[\alpha]_D = -11,3^{\circ}$, es war also wahrscheinlich zum Teil racemisiert; Oxim, F. 58—59°. Aus der konz. alkoh. Mutterlauge erhält man einen festen Rückstand, aus dem ein zweites Semicarbazon, F. 136—139°, gewonnen wird; das hieraus freigemachte Keton sd. bei 211—216°, hat die Zus. $C_{10}H_{18}O$, ist aber durch etwas Pulegon verunreinigt; es ist stark rechtsdrehend. Schließlich bleibt noch ein nicht krystallisierendes Semicarbazon, aus dem ebenfalls ein Keton $C_{10}H_{18}O$, Kp. 210—214° und $\alpha_D = +31^{\circ}36'$ (1 dm-Rohr), isoliert wird. Um das rechtsdrehende Keton frei von Pulegon zu erhalten, oxydiert man einen Teil der Fraktion mit Kaliumdichromat und verd. H_2SO_4 , treibt das unveränderte Keton im Dampfstrom über, destilliert es u. verwandelt es in Semicarbazon, das durch Krystallisation aus A. in *l*-Menthonsemicarbazon und ein Semicarbazon vom F. 125—126° zerlegt wird. Aus diesem erhält man ein Keton, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 209—210°; D_{20}^{25} 0,8961; $\alpha_D = +43^{\circ}36'$ (1 dm-Rohr); $[\alpha]_D = +48,6^{\circ}$; das Oxim ist ein Öl.

BECKMANN (LIEBIGS Ann. 250. 322) hat nun gezeigt, daß *l*-Menthon bei der Behandlung mit 90% ig. H_2SO_4 in ein rechtsdrehendes Prod. übergeht. Aller Wahrscheinlichkeit nach beruht dieser Wechsel in dem Drehungsvermögen auf Racemisation eines der beiden aktiven C des Menthols, was dadurch bewiesen wird, daß das „invertierte Menthon“ durch fraktionierte Krystallisation des Semicarbazons in *l*-Menthon und das mit dem eben beschriebenen rechtsdrehenden natürlichen Keton identische Keton gespalten werden kann. Der Name *d*-Isomenthon soll die Stellung der Verb. zum *l*-Menthon zum Ausdruck bringen. Letsteres muß die Konfiguration — + haben, da die durch Racemisierung eines C entstehende Drehung in entgegengesetzter Richtung einen höheren Wert als die ursprüngliche hat. *d*-Isomenthon hat demnach die Konfiguration + +. Aus dem relativen Mengenverhältnis der beiden aus einem invertierten Menthon gewonnenen Semicarbazone läßt sich berechnen, daß bei einem Gehalt von 60% an *l*-Menthon ($[\alpha]_D = -28^{\circ}$) die beobachtete $[\alpha]_D = +22^{\circ}$ für das *d*-Isomenthon $[\alpha]_D = +97^{\circ}$ verlangt.

Die nächst höheren Fraktionen enthalten dieselben Stoffe, sind aber reicher an Pulegon. Dann folgen Übergangsfractionen bis zur Fraktion 300—310°. In dieser ist wahrscheinlich ein *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{26}O$, enthalten; da er aber nicht rein gewonnen werden kann, wird die ganze Fraktion durch Dest. über P_2O_5 u. dann über Na in das entsprechende *Terpen*, $C_{15}H_{24}$, umgewandelt; Kp. 270—280°; Kp_{760} 160—170°; D_{20}^{25} 0,8981; $\alpha_D = +1^{\circ}4'$ (1 dm-Rohr); n_D^{20} 1,5001; Mol.-Refr. 66,80; demnach ist es ein bicyclisches Sesquiterpen mit zwei Äthylenbindungen. — Das relative Mengenverhältnis der Bestandteile des Öles ist folgendes: *l*-Methyl-3-cyclohexanon 8%, Pulegon 30%, *l*-Menthon u. *d*-Isomenthon 50%. (Proceedings Chem. Soc. 23. 114. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 875—87. Mai. London. Wellcome Chem. Research Lab.)

FRANZ

Irma Goldberg u. Marie Nimerovsky, *Über Triphenylamin und Triphenylaminocarbonsäure*. Während die aus Anthranilsäure u. Brombenzol in Ggw. von Cu erhaltene Phenylantranilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (GOLDBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1691; C. 1906. II. 40) mittels Brombenzol nicht weiter phenyliert werden kann, gelingt dies bei Verwendung von Jodbenzol an Stelle der Bromverb. Die

auf diesem Wege gewonnene *Triphenylamin-o-carbonsäure* läßt sich in das *N-Phenylacridon* überführen und liefert beim Erhitzen *Triphenylamin*, das auch aus dem Diphenylamin durch C_6H_5J und Cu gewonnen wird. — Beim Erhitzen von Phenylanthranilsäure mit C_6H_5J , K_2CO_3 u. Cu in Nitrobenzol auf $200-215^\circ$ entsteht die *Triphenylamin-o-carbonsäure*, $(C_6H_5)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; gelbe, federförmige Krystalle aus Eg., F. 208° (korr.); ll. in sd. Eg. und Toluol; die blaue Lag. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 tiefgrün. — Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade geht die Aminosäure in das *N-Phenylacridon*, $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4$, über; gelbe Krystalle aus Toluol, F. 276° (korr.), unl. in Ä. u. Lg., swl. in Methylalkohol und A., l. in h. Amylalkohol u. Bzl.; sl. in Eg. mit blauer Fluorescenz; die gelbe Lag. in konz. H_2SO_4 fluoresciert grün. — Beim Erhitzen der Aminosäure oberhalb 200° entsteht das *Triphenylamin*, $(C_6H_5)_3N$, das auch aus Diphenylamin, Jodbenzol, K_2CO_3 und Cu in sd. Nitrobenzol erhalten wird; bräunliche Tafeln aus A., F. 125° (korr.); ll. in h. A., Ä. und Bzl.; die grüne Lag. in konz. H_2SO_4 fluoresciert blau. — Durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure mit p-Jodtoluol, K_2CO_3 und Cu in Amylalkohol im Rohr auf $160-170^\circ$ wird die *N,p-Tolylphenylanthranilsäure*, $C_6H_4 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, erhalten; hellgelbes Pulver aus sd. Bzl., F. 175° (korr.), ll. in sd. A., Bzl. u. Eg.; die dunkelblaue Lag. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von HNO_3 grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2448–52. 8/6. [7/5.] Genf. Univ.-Lab.; Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. Julius Söll, *Über Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinonabkömmlingen*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XX. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3891; C. 1907. I. 166.) Bei der Untera. des Phenanthrenchinondioxims und der Derivate, die aus ihm durch Substitution in der Oximidogruppe entstehen, wurde bezüglich der Körperfarbe folgende Beobachtung gemacht:

I. $\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot CO \\ \\ C_6H_4 \cdot CO \end{smallmatrix}$ rotbraun	II. $\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C : N \cdot OH \\ \\ C_6H_4 \cdot C : N \cdot OH \end{smallmatrix}$ gelb	III. $\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C : N \cdot ONa \\ \\ C_6H_4 \cdot C : N \cdot ONa \end{smallmatrix}$ hellgelb
IV. $\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C : N \cdot O \cdot CH_3 \\ \\ C_6H_4 \cdot C : N \cdot O \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ farblos	V. $\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \\ C_6H_4 \cdot C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ farblos	VI. $\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot C : N \\ \\ C_6H_4 \cdot C : N \end{smallmatrix} \rightarrow O$ farblos

Da unter den gewählten Versuchsbedingungen Umlagerungen und Bindungsverschiebungen ausgeschlossen sind, so gelangt man nach obiger Versuchreihe ohne Änderung der chinoiden Struktur lediglich durch Ersatz von H-Ionen durch CH_3 -Gruppen, bezw. $C_6H_5 \cdot CO$ -Beste von einer intensiv gefärbten Verb. zu vollkommen farblosen Abkömmlingen.

Zur Darst. des *Phenanthrenchinondioxims* (II.) wurden unter Modifikation des Verf. von V. MEYER u. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1991) Phenanthrenchinon, salzsaures Hydroxylamin und Ba_2CO_3 mit A. gekocht. Ausbeute 98%, der Theorie. — Nach dem gleichen Verf. lassen sich die Oxime von Äthylmethylketon, Acetophenon, Benzophenon, Fluorenon, Campher und Benzaldehyd quantitativ und in sehr reinem Zustande gewinnen. — *Mononatriumsals*, $C_{14}H_9O_2N_2Na$, aus dem Oxim durch wss. 20%ig. NaOH erhalten. Gelbgrünes Pulver, dissoziiert in wss. Lag., in NaOH und in NH_4Cl -Lag., sowie beim Einleiten von CO_2 in die natronalkal. Lag. unter B. des Dioxims. — *Dinatriumsals* (III.), nicht ganz frei von Mononatriumsals aus dem Dioxim und Na-Äthylatlg. erhalten. Gelbe Flecken aus A. durch Ä., gibt mit W. das Oxim, beim Digerieren mit A. das Mononatriumsals. —

Durch Schütteln des Dioxims mit Dimethylsulfat u. NaOH wird der *Dimethyläther des Dioxims* (IV.) gewonnen; viereckige, schiefwinklige Platten aus A., F. 145—146°; meist II., wird durch sd. HCl zu Phenanthrenchinon verseift, durch Alkalihydroxyde in Phenanthrenchinondioximanhydrid übergeführt. Statt des Dimethyläthers scheint nach obigem Verf. bisweilen der *Monomethyläther*, $C_{18}H_{11}O_2N_2$, zu entstehen; hellgelbe Nadeln aus A., F. 222—223°. — Die *Dibenzoylverb. des Dioxims* (V.) scheidet sich beim Schütteln der Bzl.-Lsg. des Dioxims mit 50%ig. NaOH u. Benzoylchlorid als unl. Verb. ab und wird durch Umkrystallisieren aus Bzl. in weißen, swl. Blättchen vom F. 209—210° erhalten. — Beim Einengen der Bzl.-Lsg. krystallisiert das *Phenanthrenchinondioximanhydrid* (*Phenanthrofurazan*, VI.) aus, das zweckmäßig aus dem Dioxim in Bzl., 4%ig. NaOH und Benzoylchlorid dargestellt wird. Durch Umkrystallisieren aus Bzl. und dann aus A. wird diese Verb., die GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2176) u. V. MEYER u. AUWERS (l. c.) in gelben Nadeln erhalten haben, in farblosen Nadeln vom F. 186—187° gewonnen; all. in Chlf. u. CS_2 , II. in Bzl. u. Ä., swl. in A.; beständig gegen h. verd. Alkalien u. SS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2454—60. 8/6. [6/5.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger, *Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers*. Die photographische Aufnahme spektraler Absorptionen gestattet nicht nur deren exakte Lagebestimmung durch Ausmessung, sondern auch die Fixierung der violetten u. ultravioletten Teile des Spektrums, die der Okularbetrachtung wenig oder gar nicht zugänglich sind. Die Methodik der Untera., die mit den empfindlichsten, durch Isokol sensibilisierten Perutrockenplatten unter Benützung von brennendem Mg-Band, Nernstlampen, glühenden Zirkonblättchen als Lichtquellen durchgeführt wurde, ist im Einzelnen im Original einzusehen. Als Aufnahmeapp. diente ein Gitterspektrograph, der die THORPEsche Abformung eines ROWLANDschen Gitters mit etwa 15 000 Linien auf den englischen Zoll enthielt. Die Dispersaion verteilte 100 $\mu\mu$ auf der Platte in einer Breite von 1,3 cm.

Die Spektren des normalen Blutfarbstoffs und seiner Zersetzungsprodukte wurden ermittelt an Blut von Menschen, Pferden, Schweinen, Kaninchen, Fröschen und Regenwürmern, an reinem Oxyhämoglobin, seinen Umwandlungsprodukten u. an reinen Blutfarbstoffderivaten. Die durch zahlreiche Abbildungen u. durch eine Reproduktion der photographierten Blutspektren erläuterten Resultate (Werte von λ) sind in der Tabelle zusammengestellt:

Blut		577	537	415
Oxyhämoglobin		579	542	415
Hämoglobin		559	—	429
Kohlenoxydhämoglobin			570	542 416
Methämoglobin, neutral	626	575	533	499 410
Methämoglobin, alkalisch	608	579	540	493 415
Hämatin, sauer aus Blut		659	578	535 390
Hämatin, sauer in Aceton		630	540	502 402
Hämatin, alkalisch aus Blut in Wasser		616	568	540 428
Hämatin, alkalisch in Aceton		580	560	524 380
Hämochromogen aus Oxyhämoglobin			558	530 411
Hämochromogen aus Hämatin			568	526 385
Hämin in NaOH			612	567 390
Sulfhämoglobin		623	579	542 423
Hämatoporphyrin, sauer aus Blut		598	575	553 404

Hämatoporphyrin, sauer rein	593	571	550	540	520	510	403	380
Hämatoporphyrin, alkalisch aus Blut				624	574	544	509	404
Hämatoporphyrin, alkalisch rein			614	563	535	501	461	388
Mesoporphyrin, sauer				608	589	567	546	399
Mesoporphyrin, alkalisch in NH_3	633	615	583	560	535	501	463	402.

Bei allem Wechsel der Lage der Absorptionsstreifen zeigt sich auf der Grenze des Violetts und Ultravioletts, bei $\lambda = 440 \mu\mu$ etwa beginnend, eine Konstanz, so daß diese Absorption als integrierende Eigenschaft der Blutfarbstoffe anzusehen ist.

Zur Feststellung des Ursprungs des Violettstreifens und seiner Eigenschaften mußte entschieden werden, ob er den Blutfarbstoffen selbst, dem Serum oder anderen vielleicht gegenwärtigen Stoffen zukommt. Es wurden deshalb noch Blutserum, normale, ungefärbte oder gefärbte, feste oder flüssige blutfreie Körperbestandteile, krankhafte Ergüsse und farbloses Blut untersucht.

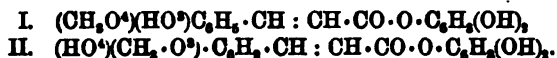
Der Serumfarbstoff wurde nach der Koagulation des Serums mit Amylalkohol oder Aceton isoliert u. zeigte keinen Violettstreifen, woraus Vff. den Schluß ziehen, daß auch das Blutserum keine Absorptionsstreifen im Violett besitzt. Ebensovien zeigten Eiereiweiß, Eiseneiweißlösungen und folgende Transsudate den Violettstreifen: Liquor cerebrospinalis, Humor aqueus, Liquor folliculi, Harn (schwache Absorption bei $\lambda = 508$); ebensovien eine Reihe natürlicher Melanine, Chlorioidealpigment, Phymatorhusin (aus melanotischen Geschwülsten), Pferdehaarpigment, Corpora lutea (Absorption in Blau, $\lambda = 435, 462,5, 497$ vorhanden), Rinderknochenmark (in Chlf. gel., $\lambda = 488,8, 459,5, 433,4$).

Gallenfarbstoff aus Gallensteinen zeigte keine Violettabsorption, aus der Gallenblase hingegen wohl ($\lambda = 423$); doch bestand die Möglichkeit der Ggw. von Blut. Bei reinem Bilirubin fehlte der Streifen.

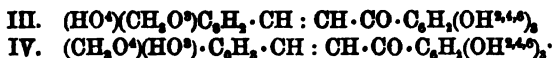
Die folgenden krankhaften Ergüsse besaßen keine Violettabsorption: Ödemflüssigkeit, seröses Exsudat aus dem Herzbeutel, pleuritische Exsudat, Hydrothorax bei Myokarditis, Ascitesflüssigkeiten (bei Lebercirrhose, Lebersyphilis), Hydroceleflüssigkeit. Aus den negativen Befunden schließen Vff., daß die Violettabsorption dem Blutserum nicht zukommt. Da der nicht hämoglobinhaltige Körpersaft kaltblütiger Tiere (Krebse) keine Violettabsorption aufwies, so scheint der Schluß gesichert, daß der Violettstreifen an den färbenden Bestandteil des echten Kalt- und Warmblüterblutes, an Hämoglobin, gebunden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 80—128. 17/5. Berlin. Pharmakol. Lab. v. LEWIN und Charlottenburg. Photochem. Lab. d. techn. Hochsch.) LÖB.

Frederick Belding Power und Frank Tutin, *Die Konstitution des Homoeriodictyols*. — Eine kristallisierte Substanz aus Eriodictyonblättern. Aus dem alkoh. Extrakt der Blätter von Eriodictyon californicum (vergl. Pharm. Journ. 77. 381) können nach dem Vertreiben flüchtiger Stoffe mit Wasserdampf durch Ausschütteln mit wss. Na_2CO_3 drei kristallisierte, phenolartige Substanzen gewonnen werden: Eriodictyol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$; Homoeriodictyol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, und Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, welche aber nur in so geringer Menge vorhanden ist, daß sie nicht näher untersucht werden konnte. Homoeriodictyol ist dem Hesperitin isomer und diesem so ähnlich, daß es ohne Zweifel eine analoge Konstitution haben wird. TIEMANN u. WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 970) gaben dem Hesperitin die Formel I; und da nun Homoeriodictyol durch KOH in Phloroglucin u. Ferulasäure zerlegt wird,

so würde es sich nur durch die Stellung der Methoxylgruppe vom Hesperitin unterscheiden und die Formel II. haben:



Dem steht aber gegenüber, daß Homoeriodictyol ein Tetraacetylderivat liefert, also dem Phloretin ähnlich als Keton III. zu formulieren ist. Und da ferner *Hesperitin* zwar durch KOH, nicht aber durch verd. H_2SO_4 (A. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 73. 1037; C. 99. I. 430) hydrolysiert wird, so wird es ebenfalls ein Keton sein (Formel IV.).

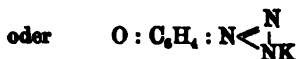
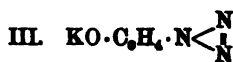
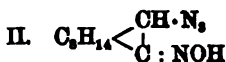
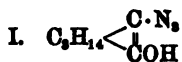


Das Homoeriodictyol ist sehr wahrscheinlich ein Methyläther des *Eriodictyols*. Ferner ist es wahrscheinlich identisch mit dem Eriodyctionon von MOSSLER (LIEBIGES ANN. 351. 233; C. 1907. I. 1208), obwohl weder von der freien Verb., noch vom Tetraacetylderivat ein Oxim erhalten werden konnte.

Experimentelles. Das Na-Salz des Homoeriodictyols scheidet sich aus der zum Ausziehen verwendeten Sodalg. ab und wird mit Essigsäure zers. Das aus 70%ig. Essigsäure umkrystallisierte *Homoeriodictyol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, bildet gelbliche Tafeln, F. 223°; wl. in A. und Eg., fast unl. in W., unl. in Chlf. und Bal.; gibt mit FeCl_3 rotbraune Färbung; enthält eine CH_3O -Gruppe. Kocht man 6 g desselben mit 18 g KOH in 60 ccm W., so wird es in Phloroglucin und *Ferulasäure* (m-Methoxy-p-oxyzimtsäure), F. 170°, gespalten; beim Schmelzen mit KOH entsteht Protocatechusäure, F. 192°. Zur Darst. des *Tetraacetylhomoeriodictyols*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ (COCH_3)₄, löst man 2 g in 10 g Essigsäureanhydrid und kocht 4 Stdn. lang in Ggw. von 1 g geschmolzenen Natriumacetats; es bildet gelbe Nadeln aus Essigester, F. 154°. — *Monomethylhomoeriodictyol*, aus Na-Verb. und CH_3J in Methylalkohol, gelbe Blättchen aus Ä. u. 90%ig. A., $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, F. 80°; wasserfrei, F. 138 bis 139°. — Aus der Na_2CO_3 -Lsg. wird nach dem Ansäuern das *Eriodictyol* mit Ä. extrahiert; man erhält es in reifarbenen Tafeln aus 70%ig. Essigsäure, F. 267°; wl. in h. A. und Eg., swl. in sd. W., unl. in anderen organ. Mitteln. Kocht man es mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid 6 Stdn. lang u. destilliert dann den größten Teil des Anhydrids ab, so scheiden sich auf Zusatz von A. fast farblose Nadeln, F. 195—196°, ab. Neben dieser wurde eine bei 137° schm. Verb. erhalten, als die Acetylierung in Ggw. von Natriumacetat ausgeführt wurde. Letztere ist das *Tetra-* oder *Pentaacetylderivat*. Eine nähere Unters. war nicht möglich. (Proceedings Chem. Soc. 23. 133—34. 11/5; Journ. Chem. Soc. London 91. 887 bis 896. Mai. London. Wellcome Chem. Research Lab.) FRANZ.

Martin Onalow Forster und Hans Eduard Fierz, *Aromatische Azoimide*. I. *p-Oxyphenylazoimid*. Während *Camphorylazoimid* (Journ. Chem. Soc. London 87. 826; C. 1905. II. 327) sehr empfindlich gegen alkoh. KOH ist, zeigt Phenylazoimid eine hohe Indifferenz gegen dieses Reagens. Dieser Unterschied im Verhalten kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß das Camphorylazoimid nach der tautomeren Enolform (I.) reagiert, denn das Oxim desselben (II.) ist gegen k. alkoh. KOH beständig. Eine der Enolform analoge Kombination wäre in dem unbekannten o-Oxyphenylazoimid gegeben, welches sich dann durch alkoh. KOH in das Monimid des o-Benzochinons oder in dieses selbst umwandeln lassen müßte. Da Oxyphenylazoimide noch nicht bekannt sind, untersuchen Vff. zunächst die p-Verb. — Die K-Verb. derselben existiert in zwei Formen, einer farblosen (III.) und einer blauen (IV.), welche leicht ineinander übergeführt werden

können. Vielleicht stehen diese im Verhältnis der Formeln III. und IV. zueinander, es ist bisher aber nicht möglich gewesen, einen Beweis für eine chinoider Struktur zu erbringen. So entsteht aus beiden K-Verbb. dieselbe Benzoylverb., die ferner

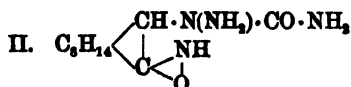
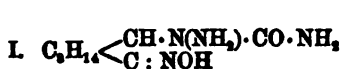


auch aus Benzoyl-p-nitrophenol synthetisiert werden kann. Im letzteren Fall müßte Chinonbildung ausgeschlossen sein, wenn man nicht in Anlehnung an die B. chinoider aci-Nitrophenolester (HANTZSCH, GORKK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1073; C. 1906. I. 1545) eine Wanderung der Benzoylgruppe annehmen will. — Die Einw. von salpetriger S. liefert o-Nitrophenolazoimid anstatt des erwarteten Nitrosophenols.

Experimentelles. *p-Oxyphenylazoimid*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2$, erhält man beim Diazotieren von 30 g p-Aminophenolchlorhydrat in 200 ccm W. und 50 ccm konz. HCl mit 15 g NaNO_2 in 50 ccm W.; darauf setzt man 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm W. hinzu und gießt die Mischung in eine Lsg. von 150 g Na_2CO_3 in 1200 ccm W. Die Reinigung des Körpers erfolgt über die K-Verb., welche durch Essigsäure zerlegt wird. Die Verb. ist ein farbloses Öl, welches in einer Kältemischung erstarrt und dann bei ca. 20° schm.; bei 150° explodiert sie; FeCl_3 färbt sie rot, SnCl_2 reduziert zu p-Aminophenol und NH_3 . Die Benzoylverb., $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$, aus der K-Verb. und Benzoylchlorid; Nadeln aus PAe., F. $80-81^\circ$, ll. in Essigester, Aceton, Bzl., Pyridin, Methylalkohol, wl. in PAe.; lichtempfindlich; 80%ig. H_2SO_4 spaltet $\frac{1}{2}$ des N quantitativ ab; leicht hydrolysierbar; alkoh. SnCl_2 reduziert. *m-Nitrobenzoylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$, wird analog gewonnen; gelbliche Nadeln aus A., F. 118° ; wl. in k. A., fast unl. in PAe., ll. in Bzl., Chlf., h. A. Der Methyläther wurde bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 238; C. 1906. I. 1430) durch Spaltung des p-Methoxybenzoldiao- ψ -semicarbasinocampfers mittels wss. Alkali dargestellt; gelbliche Tafeln aus PAe., F. 35° ; bei 150° Zers. — Aus frisch bereitetem Azoimid erhält man die farblose K-Verb., $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2\text{K}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, indem man die alkoh. Lsg. desselben mit Ä. oder Chlf. fällt; farblose (häufig etwas braun gefärbte) Tafeln mit Krystallalkohol; beim Überschießen mit einem Gemisch konz. HNO_3 und HCl (1:1) entsteht Tetrachlorechinon. Wird die alkoh. Lsg. der K-Verb. 1 Stunde lang auf $50-60^\circ$ erwärmt, so wird sie tiefblau; Ä. fällt nun die isomere blaue K-Verb. Die ebenfalls blaue wss. Lsg. der Substanz wird beim Verdünnen entfärbt, die konz. Lsg. wird durch Säuren rot; in beiden Fällen ruft Alkali wieder Blaufärbung hervor. Das aus diesem K-Derivat zurückgewonnene Azoimid scheint dieselben Eigenschaften wie die Stammverb. zu haben, wenn auch die aus ihm dargestellte K-Verb. wie die anderen Derivate gefärbt sind. Die durch Einw. von CH_3J allerdings nur in schlechter Ausbeute erhaltene Methoxyverb. ist mit der aus p-Anisidin (RUPE, VON MAJEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3401; C. 1901. I. 103) dargestellten identisch. — 3-Nitro-4-oxyphenylazoimid, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$, entsteht aus 5 g farbloser K-Verb. in 200 ccm W., 15 ccm HCl und 4 g NaNO_2 ; es kann mit Wasserdampf destilliert werden, wobei ein chinonartiger Geruch beobachtet werden kann. Krystalle aus PAe. und dann aus A., F. 91° ; etwas l. in W.; lichtempfindlich. Man kann die Substanz auch aus p-Oxyphenylazoimid in Ä. und Nitrosylchlorid in Eg. darstellen. Ihre K-Verb. bildet dunkelrote Nadeln; die rote wss. Lsg. wird durch S. entfärbt. Die Benzoylverb., $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$, nach der Pyridinmethode gewonnen, bildet farblose Nadeln aus A., F. 103° ; ll. in h. PAe. u. Chlf.; färbt sich am Licht. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ reduziert das m-Nitrophenylazoimid in A. zu o-Nitro

p-aminophenol, F. 131°. *p*-Oxyphenylhydrason gibt mit NaNO_2 in Ggw. von HCl ebenfalls 3-Nitro-4-oxyphenylazoimid. [Das Nitrosamin des *p*-Oxyphenylhydrasins bildet weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 123—124°, ist beständig und gibt die LIEBERMANNsche Rk.; wird durch Alkali sehr leicht und auch durch w. Mineral-säuren zers. (Vgl. ALTSCHEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 57. 203; C. 98. I. 1031.)] — Zur Darst. des 4-Benzoyloxyphenylazoimids aus *p*-Nitrophenol werden 70 g des Nitrophenols mit 62 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der HCl -Entw. erhitzt. 50 g des so gebildeten benzoilylierten o-Nitrophenols werden in 500 ccm A., gemischt mit 200 ccm 50%ig. Essigsäure, suspendiert und mit 100 g Zinkstaub, mit A. zu einer Paste angerührt, bei höchstens 40° reduziert. 30 g *p*-Benzoxyanilin werden dann durch Einw. von 10 g NaNO_2 in 20 ccm W. in Ggw. von 150 ccm Eg. und 30 ccm HBr (D. 1,42) diasotiert und nach dem Filtrieren der Lsg. mittels 33 g Br in 30 ccm HBr in das *p*-Benzoyldiasobenzolperbromid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (orange Nadeln aus A., bei 106—108° Zers.), übergeführt, das mit NH_3 das entsprechende Azoimid liefert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 112. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 855—67. Mai. London. Royal College of Science.) FRANZ.

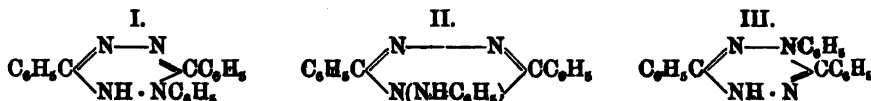
Martin Onsow Forster u. Hans Eduard Fierz, Studien in der Campharreihe. 23. Teil. Oxime des Camphorylsemicarbasids und Camphorylazoimids. Vers., durch Einw. von Alkali auf das Oxim des Camphorylazoimids zum Isonitrosoderivat des dem gewöhnlichen Campher stellungsisomeren Iminocamphers zu gelangen, scheiterten an der Beständigkeit des Oxims. (Vgl. vorst. Ref.) Neben diesen Vers. wurde das Verhalten des Camphoryl- ψ -semicarbasids (Journ. Chem. Soc. London 87. 110. 722; C. 1905. I. 1017; II. 241) gegen Hydroxylamin studiert. Man erhält hierbei ein rechtsdrehendes Oxim I, das als Derivat des normalen Camphorylsemicarbasids angesehen wird, da es durch FEHLINGSche Leg. zu Campheroxim oxydiert wird wie das Semicarbasid selbst zu Campher. Allerdings besteht insofern ein Unterschied, als das Oxim mit Aldehyden nur langsam wenig beständige Semicarbazone bildet. SS. verwandeln nun das Oxim in ein linksdrehendes Isomeres, während w. verd. KOH die Umkehrung bewirkt. Das linksdrehende Oxim II. ist durch die für ein Campheroxim ganz ungewöhnliche Eigenschaft ausgezeichnet, bei der Einw. von SS. sehr leicht Hydroxylamin abzuspalten. Unter Hinweis auf ein ähnliches Verhalten des N-Methyläthers des Isonitrosocamphers (Journ. Chem. Soc. London 85. 892; C. 1904. II. 596) wollen Vf. die beiden Isomeren vorläufig als Oxim u. Isooxim formulieren:



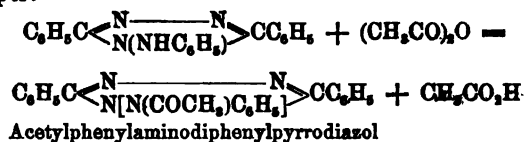
Experimentelles. Das Oxim des Camphorylsemicarbasids, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, entsteht aus Camphoryl- ψ -semicarbasidacetat beim Erwärmen mit NH_4OH , HCl in Ggw. von Natriumacetat. Sechseckige Platten aus A., F. 242° (Zers.); unl. in PAe., swl. in sd. Aceton, Chlf. oder Essigester, wl. in h. A., k. Pyridin oder h. Nitrobenzol, ll. in k. Eg.; $[\alpha]_D^{20} = 81,3^\circ$ (0,1025 g in 25 ccm Pyridin) $[\alpha]_D^{20} = 105,4^\circ$ (0,2114 g in 25 ccm Eg.); in Alkalien l., durch SS. wieder fällbar, unl. in Na_2CO_3 ; reduziert in A. ammoniak. Ag-Leg.; FeCl_3 reagiert nicht; FEHLINGSche Leg. oxydiert zu Campheroxim. Das isomere Oxim bildet flache Nadeln aus A., F. 222° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -37,7^\circ$ (0,1015 g in 25 ccm Pyridin); FeCl_3 gibt mit sehr leicht abgespaltenem NH_4OH Grünfärbung; nach Zusatz von HCl wird FEHLINGSche Leg. schon in der Kälte reduziert; HNO_3 erzeugt Camphorylazoimid. — Benzylidenverb. des Camphorylsemicarbasidoxims, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, bildet Prismen aus A., F. 205° (Zers.);

unl. in PAe., wl. in Bzl., ll. in Essigester, Chlf. u. Pyridin; verbindet sich mit Methylalkohol, A. u. Aceton, welche erst beim Erwärmen lösend wirken; FÄHLING'sche Lsg. wird beim Kochen, ammoniak. Ag-Lsg. beim Erwärmen reduziert; beim Überschießen mit 20%ig. H_2SO_4 entstehen Benzaldehyd, NH_4OH u. Camphoryl- ψ -semicarbazid. *m*-Nitrobenzylidenverb., $C_{10}H_9O_4N_3$, Nadeln aus Aceton + PAe., F. 215° (Zers.); unl. in PAe., kaum l. in k. Chlf. oder sd. Bzl., wl. in h. Methylalkohol, A., k. Essigester, ll. in Aceton und Eg.; $[\alpha]_D^{20} = 126,5^\circ$ (0,1367 g in 25 ccm Chlf.). *Furfurylidenverb.*, $C_{10}H_9O_4N_3$, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 225° (Zers.); unl. in PAe., bildet Nadeln aus Bzl., ll. in k. Chlf., Essigester, Aceton, krystallisiert aus A. in farnähnlichen Aggregaten, aus Methylalkohol in hexagonalen Prismen. — *Oxim des Camphorylasoimids*, $C_{10}H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CH \cdot N_2 \\ C : NOH \end{smallmatrix}$, feine Nadeln aus verd. A., F. 84°; ll. in PAe. u. k. A., swl. in sd. W.; ist mit Wasserdampf flüchtig; $[\alpha]_D^{20} = -198,2^\circ$ (0,5046 g in 25 ccm Bzl.); $-160,1^\circ$ (0,5037 g in 25 ccm A.), $-163,7^\circ$ (0,5128 g in 25 ccm Aceton); $-161,3^\circ$ (0,5230 g in 25 ccm Chlf.); es ist chemisch sehr indifferent; Kochen mit alkoh. KOH spaltet HN_3 ab, aber nicht unter B. des isomeren Isonitrosocamphers. (Proceedings Chem. Soc. 23. 114—115. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 867—74. Mai. London. Royal College of Science.) FRANZ.

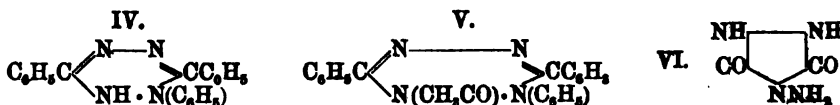
R. Stollé, Über die Überführung von Hydrasinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen. XXIII. Abhandlung. *N*-Aminotriazole (*s*-Dihydrotetrazine). (Forta. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 94; C. 1907. I. 1055.) Wie C. BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2618. 3372. 4106; C. 1906. II. 1440; 1907. I. 280), ohne es beweisen zu können, angenommen, scheinen in den *s*-Dihydrotetrazinen tatsächlich Aminotriazole vorzuliegen. So kommt wenigstens dem bei Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid neben dem Triphenyl-*v*-dihydrotetrazin u. auch aus



diesem durch HCl entstehenden Prod. die Konstitution eines Triphenyl-*N*-aminotriazols (Formel I. u. II.) zu. Der durch Acetylierung aus Triphenyl-*N*-aminotriazol entstehende Körper:



ist identisch mit dem Kondensationsprod. aus α -Acetylphenylhydrazin, $NH_2N(\text{COCH}_3) \cdot C_6H_5$, und Dibenzhydrazidchlorid, $C_6H_5C(\text{Cl}) : N : N : (\text{Cl})CC_6H_5$, was unter Zugrundelegung der *s*-Dihydrotetrazinformel (Formel III.) ausgeschlossen wäre. Bei der Verseifung liefern die nach den beiden Methoden dargestellten Acetylprod. das gleiche Triphenylaminotriazol. Triphenyl-*v*-dihydrotetrazin (Formel IV.) liefert ein von Acetyltriphenylaminotriazol verschiedenes Acetylprod. (Formel V.). — Der von

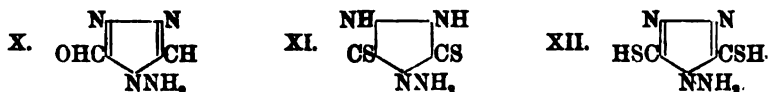


CURTJUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2684; Journ. f. prakt. Ch. [2] 53. 482) entdeckte Diharnstoff ist nach BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2411; C. 1901. I.

933) ein *Aminourasol* (Formel VI.), und neuere Unters. von VF. und MAMPEL (vgl. dessen Inaug.-Diss. Heidelberg 1907), die die Überführbarkeit des *Benzylidendiarnstoffs* (Formel VII.) in eine *Asoverb.* (Formel VIII.) ergaben, sprechen für die Ansicht BUSCHS und die Berechtigung der Formel VII. statt der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 827; C. 1906. I. 1174) angenommenen Konstitution (Formel IX.).



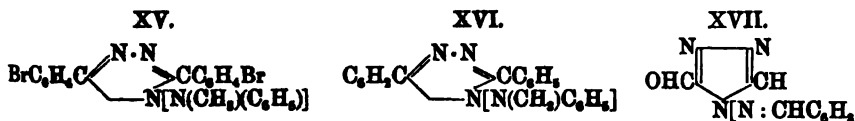
Das *Dibensophenonparaurasin* von PURGOTTI u. VIGANÒ (Gas. chim. ital. 31. II. 558; C. 1902. I. 480) ist offenbar identisch mit dem *Bisdiphenylasimethylen* von CURTIUS und RAUTENBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 198), das *Diacetophenonparaurasin* mit dem *Bismethylphenylasimethylen* von CURTIUS und THUN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 168), so daß also die Ergebnisse von PURGOTTI u. VIGANÒ nicht gegen die



Auffassung des Diharnstoffs als *Aminourasol* sprechen. Auch das *8-Oxy-1,2,4-triazol* vom BUSCH (Festschrift zum 80. Geburtstag des Prinzregenten Luitpold, Erlangen 1901; C. 1901. I. 987) dürfte die Formel eines *8-Oxy-4-amino-1,2,3-triazols* (Formel X.) besitzen, ebenso das von PURGOTTI und VIGANÒ dargestellte *Dithioparaurasin* die eines *N-Aminodithiourasols* (Formel XI. oder XII.) u. das *Guanasin* von PELLIZZARI (Gas. chim. ital. 35. I. 302; C. 1905. II. 122) die eines *N-Aminodiminourasols*, bezw. eines *N-Aminodiaminotriazols* (Formel XIII. oder XIV.).



Experimenteller Teil. *Dibenshydrasidchlorid*, $C_6H_5C(Cl):N:N:(Cl)CC_6H_5$. B. beim Erwärmen von Dibenshydrasid mit der vierfachen Gewichtsmenge PCl_5 auf etwa 140° . — *Acetylphenylaminodiphenylpyrrodiasol*, $C_{21}H_{15}ON_4$ (s. oben), a) beim 8-stünd. Kochen von 1 g Phenylaminodiphenylpyrrodiasol mit 30 g Acetanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat am Rückflußkühler; b) beim 8-stünd. Erhitzen von 1 g α -Acetylphenylhydrazin und 1,8 g Dibenshydrasidchlorid in 20 ccm Bzl. mit 3 g Pyridin im Rohr auf $120-130^\circ$. Kleine, glänzende Prismen (aus A.), F. 180° , l. in A., wl. in Ä., unl. in W., liefert bei 20-stünd. Kochen in alkoh. Lsg. mit wss. Sodalg. am Rückflußkühler das *Phenylaminophenylpyrrodiasol*, F. 263° . — *Acetylprod.* des *Triphenyl-v-dihydratotetrazins*, $C_{24}H_{18}ON_4$ (Formel V.). B. beim 1-stündigen Kochen von 2 g des Tetrazins mit 40 g Acetanhydrid und 7 g entwässertem Natriumacetat am Rückflußkühler (Ausbeute 1,2 g). Feine, prismatische Kryställchen (aus A.), F. 186° , l. in A. und Ä., unl. in W. — *Methylphenylaminodip-bromphenylpyrrodiasol*, $C_{21}H_{14}N_4Br_2$ (Formel XV.). B. bei 15-stünd. Kochen



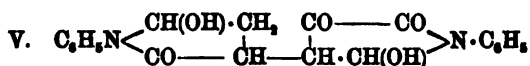
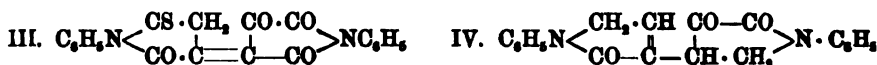
von Di-p-brombenzhydrasidchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge asymm. Methylphenylhydrazins in trockenem Bzl. am Rückflußkühler. Kleine Prismen (aus A.),

F. 251°, unl. in Ä. und W., swl. in h. A. — *Anilinodiphenylpyrrodiasol*, $C_{20}H_{16}N_4$ (vgl. Vf., Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 297; C. 1906. I. 1783). B. beim $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen von 10 g Dibenzhydrazidchlorid in etwa 300 ccm absolutem A. mit 12 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler. Das Diasol liefert in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ -Lsg. das in überschüssigem NH_3 l. Doppelsalz $C_{20}H_{16}N_4AgNO_3$. *Jodmethylat*. B. bei 3-stünd. Erhitzen von 2,2 g des Diasols mit 5 g CH_3J und 1,9 g $NaOCH_3$ in 40 ccm Methylalkohol im Bohr auf 110°. (Ausbeute 2 g.) Kleine, glänzende Blättchen (aus A.). $C_{20}H_{16}N_4 \cdot CH_3J$, F. 188°, unl. in Ä. und W., l. in A. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. einen in NH_3 nur zum Teil l. Nd. — *Methylphenylaminodiphenylpyrrodiasol*, $C_{21}H_{18}N_4$ (Formel XVI). B. bei 6-stünd. Erhitzen von Dibenzhydrazidchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge asymm. Methylphenylhydrazin u. trockenem Bzl. im Bohr auf 115°. Kleine, derbe Kryställchen (aus A.), F. 174°, sl. in A., unl. in W. — *Benzalverb. des Methenylcarbohydrazids*, $C_9H_8ON_4$ (Formel XVII). Aus der wss. Lsg. des nach CURTIUS u. HEIDENREICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 475) bereiteten Methenylcarbohydrazids durch Benzaldehyd. Nadelchen (aus Ä. oder h. W.), F. 178°, ll. in h. A., l. in Ä., k. A. und h. W., Alkalien, unl. in verd. SS. — Das *Bisdiphenylasimethylen* (*Diphenylketasin*) von CURTIUS u. RAUTERBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 198) bildet monokline (HOFMANN) Krystalle und ist identisch mit dem *Dibenzophenonparaurasin* von PURGOTTI u. VIGANÒ (l. c.). Beobachtete Formen {100} {001} {101} $\{\bar{1}01\}$ {110} $\{\bar{1}11\}$ a:b:c = 4,0058:1:2,9845, bzw. 4,0054:1:2,9839. Ähnliche Übereinstimmung zeigen auch *Bismethylphenylasimethylen* u. *Diacetophenonparaurasin*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 416—32. 24/5. [25/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) ROTH-Cöthen.

Siegfried Ruhemann, *Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf Thioacetanilid und seine Homologen*. Wie Xanthoxalanil (Journ. Chem. Soc. London 89. 1847; C. 1907. I. 740) aus Oxalester u. Acetanilid entsteht, so wird bei Anwendung von Thioacetanilid *Dithioxanthoxalanil* (I.) erhalten. Ähnliche Verbb. werden mit anderen Thioacetylderivaten gewonnen. Diese Dithioxanthoxalanile sind wie die S-freien Körper keine SS., unterscheiden sich aber von diesen durch ihre größere Alkalibeständigkeit. Bei längerem Digerieren mit verd. Alkali gehen sie unter B. tautomerer Verbb. (II.) in Lsg., welche bei mehrstündigem Kochen mit verd. Alkali



unter Abspaltung von S in *Thioxanthoxalanile* übergehen. Da letztere nun zum Unterschied von den Xanthoxalanilen in Na_2CO_3 l. sind, so kommt ihnen die Formel III. zu, denn bei Austritt des anderen S könnte die Säurenatur der Verbb. nicht durch die Anwesenheit des S erklärt werden. Erst längeres Kochen mit konz. Kali bewirkt eine vollständige Zers. dieser Substanzen. — In Ggw. von Eg. werden die roten Dithioverbb. durch Zinkstaub entfärbt. Aus der Zus. des durch Reduktion von Dithioxanthoxalanil, $C_{20}H_{16}O_2N_4S_2$, entstehenden Körpers $C_{20}H_{16}O_2N_4$ geht hervor, daß S vollständig durch H ersetzt, aber kein H addiert worden ist. Die geringe Färbung sowie die Indifferenz des Reduktionsprod. gegen k. Alkali werden auf eine Verschiebung der doppelten Bindung während der Reduktion zurückge-

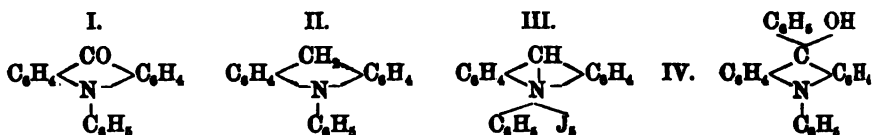


führt, so daß die noch zu beweisende Formel IV. für dieses aufgestellt wird. Demnach verläuft die Reduktion der Dithioderivate anders als die früher am *Xanthoxaloxylidil*, $C_{22}H_{19}O_4N_3$, studierte, bei welcher unter Anlagerung von 6H die farblose Verb. $C_{22}H_{25}O_4N_3$ entsteht, letztere hat vielleicht die Konstitution V. Das entschweifelte Reduktionsprod. gibt beim Kochen mit Alkali oder Alkalicarbonat ein blaues Alkaliderivat einer roten Verb. Diese noch nicht aufgeklärte Erscheinung erinnert an das Verhalten des Rk.-Prod. aus Acetylaceton und Phenylpropionylchlorid (Journ. Chem. Soc. London 87. 1383; C. 1905. II. 1541).

Experimentelles. *Dithioxanthoxalanil*, $C_{22}H_{19}O_4N_3S_2$, entsteht beim Zusatz von 20 g Oxalester zu 9 g Natriumäthylat, in Bzl. suspendiert, u. Vermischen der Lsg. mit 20 g Thioacetanilid in Bzl. Das sich bald abscheidende Na-Derivat des Thioacetanilids löst sich wieder zu einer roten Lsg., aus welcher sich über Nacht halbfeste, rote Kristalle absetzen. Man setzt W. hinzu und säuert nach dem Abtrennen des Bzl. die was. Lsg. mit überschüssiger, verd. HCl an; der rote Nd. wird mit W. und dann mit A. gewaschen und im Dampfbad getrocknet. Die Substanz ist unl. in A., sl. in h. Bzl. und swl. in sd. Eg., aus welchem sie in braunen Prismen krystallisiert; sie färbt sich bei 200° dunkel und zers. sich bei ca. 235°; sd. HCl, k. Na_2CO_3 oder KOH sind ohne Einfluß, doch bewirkt längeres Digerieren mit 15%ig. Alkali allmähliches Aufösen unter B. des Isomeren des *Dithioxanthoxalanils*, welches durch verd. HCl gefällt wird. Es bildet rote Nadeln aus A., welche bei 195° zers. werden, wl. in A., leichter l. in sd. Eg. sind u. durch KOH oder Na_2CO_3 gel. werden. Kocht man Dithioxanthoxalanil 6 Stdn. lang mit 15 bis 20%ig. KOH unter Rückfluß, so fällt HCl aus der gelbroten Lsg. unter H_2S -Entw. gelatinöses *Thioxanthoxalanil*, $C_{22}H_{19}O_4N_3S$, das mit W. gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Aus Eg. erhält man orange Tafeln, F. 216—218° (Zers.), welche von w. Na_2CO_3 , aber nicht von sd., konz. HCl gel. werden. 75%ig. KOH zers. Dithioxanthoxalanil bei einstdg. Kochen zu Oxalsäure, Anilin und einem grünen Harz. — *Dithioxanthoxalo-p-toluidil*, $C_{22}H_{19}O_4N_3S_2$, entsteht analog aus 33 g Thioaceto-p-tolnidid, 29,5 g Oxalester und 13,6 g Natriumäthylat. Die durch HCl gefällte Substanz wird aus Eg. in dunkelroten Nadeln vom F. 248° (Zers.) erhalten. Verd. KOH löst sie als das wenig beständige *Isomere*, das nicht isoliert werden konnte, da es leicht in *Thioxanthoxalo-p-toluidil*, $C_{22}H_{19}O_4N_3S$, übergeht. Um letzteres rein zu gewinnen, wurde 4—5 Stdn. mit 15—20%ig. KOH gekocht. Die wie das Anil isolierte Substanz bildet orange Tafeln aus A., F. 226—228°; sie ist in Alkali und Alkalicarbonat ll. — *Dithioxanthoxalo-m-xylidil* wird aus 11 g Oxalester, 5 g Natriumäthylat u. 13 g Thioaceto-m-xylidid (1,3,4) dargestellt; es bildet siegelrote Prismen aus Eg., welche bei 225° erweichen und bei 235° unter Zers. schm. — *Dithioxanthoxalo-β-naphthylamil* krystallisiert in roten Nadeln aus Nitrobenzol, welche sich bei ca. 250° dunkel färben und schließlich schwarz werden; es ist unl. in A. oder Eg.; beim Kochen mit verd. Alkali wird es zu *Thioxanthoxalo-β-naphthylamil* gel.; dieses ist unl. in A. u. Eg., l. in sd. Nitrobenzol, wobei es aber zers. wird, so daß es nicht analysiert werden konnte. — Die Reduktion des Dithioxanthoxalanils zur Verb. $C_{22}H_{25}O_4N_3$ erfolgt durch Kochen von 8 g desselben mit 500 ccm Eg. unter allmählichem Zugeben überschüssigen Zinkstaubes in wenigen Minuten. Man filtriert h. durch Asbest, verd. das Filtrat mit W., wäscht den Nd. mit W. u. trocknet ihn auf Ton. Beim Umkrystallisieren aus Eg. erhält man graue Tafeln, welche bei 240° dunkel und schließlich schwarz werden. Die Substanz ist unl. in Na_2CO_3 oder NaOH, wird aber beim Kochen mit diesen in einen blauen Körper verwandelt, der in Ggw. von Alkali wenig, leichter nach dem Wegwaschen demselben in W. mit blauer Farbe l. ist. Der blaue Körper wird, auch in Lsg., durch HCl rot, Alkali färbt wieder blau; die rote Substanz bildet rotbraune Kristalle aus Nitrobenzol, sie ist unl. in A. oder Eg. (Proceedings Chem. Soc. 23.

115. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 797—806. Mai. Cambridge. GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ

Fritz Ullmann und Rudolf Maag, *Über N-Phenylacridiniumverbindungen*. Analog der Reduktion des Acridons (GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1735; vgl. SCHÖPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2320; DECKER, DUNAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2720; C. 1906. II. 1205) zu Dihydroacridin wird das *N-Phenylacridon* (I) zu *N-Phenyldihydroacridin* (II) reduziert, das durch Oxydation mit Jod in das *N-Phenylacridiniumperjodid* (III) übergeht. — Verb. der Acridiniumreihe werden aus *N-Phenylacridon* mittels der GRIGNARDSchen Rk. erhalten, so durch Phenylmagnesiumbromid das 9,10-Diphenylacridol (IV). — Von den Salzen der neuen Acridiniumverb. sind besonders die Chloride in W. ll. mit gelber Farbe. Die Lag. des

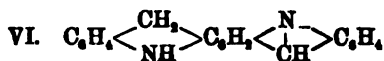
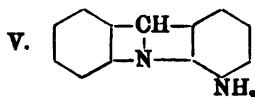


Diphenylacridiniumchlorids trübt sich auf Zusatz von NH_3 nach einiger Zeit; Na_2CO_3 bewirkt keine Fällung, NaOH erzeugt sofort einen Nd. Die Salze verhalten sich wie die Halogenalkylate der Acridinreihe (vgl. HANTZSCH, KALE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3109; C. 1900. I. 112; DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2588; C. 1902. II. 598); es entsteht zuerst eine Ammoniumbase, die sich dann in das wasserunl. Acridol umlagert. — Aus dem 4-Aminoacridon wurde durch Reduktion das Aminoacridin, aus dem Chinacridon das Dihydrochinacridin und aus diesem durch Oxydation das Chinacridin erhalten.

Durch Reduktion des *N-Phenylacridons* mittels Na in sd. Amylalkohol wurde das *N-Phenyldihydroacridin* (II) dargestellt; Nadeln oder Prismen aus Eg., F. 119° ; l. in A. mit blauer Fluorescenz, all. in Bzl. u. Ä.; oxydiert sich beim Kochen der Eg.-Lsg., schneller auf Zusatz von FeCl_3 oder Br . — Aus der Dihydroverb. entsteht in alkoh. Lag. durch Jod das *N-Phenylacridiniumperjodid* (III); braunrote Nadeln; ll. in Aceton und Anilin, wl. in A. und Essigsäure, unl. in Lg. und CS_2 . — Beim Erwärmen mit einer wss. Lsg. von SO_2 geht das Perjodid in das Jodid $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NJ}$ über; sinnoberrote Nadeln, F. 233° unter Zers., ll. in A. u. Aceton; die gelbe, wss. Lsg. fluoresciert grün. — *Chlorid*. Nadeln; all. in W.; die gelbe, alkoh. Lsg. fluoresciert grün, wird durch NH_3 entfärbt und fluoresciert dann blau. — $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{FeCl}_3$. Gelbe Nadeln; wl. in W., ll. in sd. A. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelbe Nadeln, wl. in W. und A. — Bei der Zers. des Reaktionsprod., das man aus Phenylmagnesiumbromid und Phenylacridon in sd. Ä. erhält, entsteht das 9,10-Diphenylacridol (IV); farblose Prismen, F. 178° , l. in Ä., Bzl., A. und sd. Lg. — $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{NJ}$. Purpurrote Krystallnadeln, wl. in W., ll. in A., Eg. und Aceton. — $(\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelbe Nadeln, wl. in W. — *Methyläther*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$, beim Kochen des Acridols mit Methylalkohol erhalten. Krystalle aus Lg., F. 184° ; wl. in A. und Lg., ll. in sd. Bzl.

Bei der Reduktion von 4-Aminoacridon mittels Na und sd. Amylalkohol entsteht das 4-Aminoacridin (V); gelbbraune Nadeln, ll. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; ll. in Ä., Bzl., wl. in Lsg., l. in verd. HCl mit violetter Farbe. — *Pikrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_8$. Violette Blättchen, schm. bei 206° unter Zers. — Das von ULLMANN u. MAAG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1693; C. 1906. II. 57) dargestellte Chinacridon gibt bei der Reduktion mit Na u. sd. A. das Dihydrochinacridin (IV); rote Krystallnadeln aus A., verblassen beim Erhitzen; schm. bei 243° ; l. in A. und Bzl. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ll. in Essigsäure mit blauvioletter

Farbe; wird durch Br oder FeCl_3 oxydiert; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert grün. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Stahlblaue Krystalle, l. in sd. A. mit blauer Farbe. —

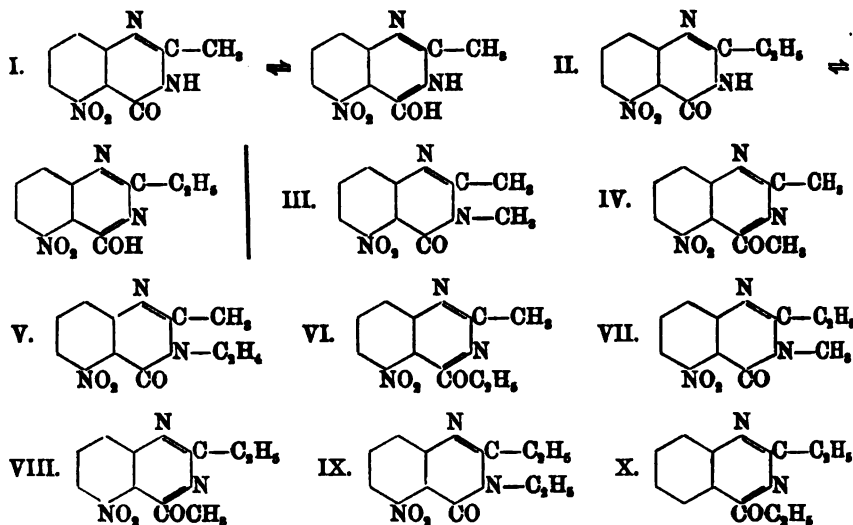


Bei der Oxydation der Dihydroverb. in Essigsäure mittels $\text{Hg} + \text{H}_2\text{NO}_2$ entsteht das *Chinacridin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 245° ; l. in Bzl., Aceton und sd. A., wl. in Ä. und Lg.; l. in Säuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2515—24. 8/6. [8/5.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Marston Taylor Bogert und Harvey Ambrose Seil, *Untersuchungen über Chinasoline*. 18. Mitteilung. Über 2,3-Dialkyl-4-chinasolone und die bei der Alkylierung von 2-Alkyl-4-chinasolonen (2-Alkyl-4-oxychinasolinen) entstehenden Produkte. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 82; C. 1907. I. 975.) Es ist meist zweifelhaft, ob bei Verbb., welche die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{NH}- \rightleftharpoons -\text{C}(\text{OH}) : \text{N}-$ enthalten, ein Gemisch tautomerer Formen oder nur eine Form vorliegt. Wenn dagegen das labile H-Atom durch einen KW-stoffrest ersetzt ist, so treten zwei parallele Reihen von Derivaten auf, von denen bei der einen das Radikal mit O, bei der anderen mit N verbunden ist. Cyclische Verbb., welche diese Gruppe enthalten, und die in nahen Beziehungen zueinander stehen, sind die α -Oxyderivate der Pyridine, Benzopyridine (Chinoline), Pyrimidine und Benzopyrimidine (Chinasoline). Vff. besprechen zunächst die in der Literatur über die Alkylierung solcher Verbb. enthaltenen Angaben und ziehen aus diesen die folgenden Schlüsse: 1. Die Alkylierung durch Einw. von A., Alkali u. Methyljodid, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, bewirkt stets die B. des N-Methylderivates, und nur vereinzelt wird gleichzeitig die B. kleiner Mengen des O-Äthers beobachtet. Bei Anwendung von Dimethylsulfat ist das Ergebnis dasselbe, dagegen scheinen bei Verwendung von Äthylhalogeniden die Bedingungen für die B. des O-Äthers günstiger zu sein. Es hängt dann von der Eigenart der betreffenden Substanz ab, ob das RO- oder das RN-Derivat das Hauptprod. bildet. 2. Wird das Ag-Salz mit Methyljodid behandelt, so können sowohl die O-, als auch die N-Derivate entstehen, mit Äthyljodid aber wird häufig reines Äthoxyderivat erhalten. 3. Die beste Methode zur Darst. reiner O-Äther besteht in der Einw. des Alkoholats auf die Cl-Verbb. 4. Die O-Äther haben niedrigere FF. u. Kpp., riechen stärker, werden leichter durch Mineralsäuren verseift und sind gegen oxydierende Agensien beständiger, als die tautomeren N-Verbb. 5. Während manche O-Äther durch bloßes Erhitzen oder auf andere Weise in die tautomeren N-Verbb. umgelagert werden, ist kein Fall vom Gegenteil bekannt.

In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Unters., die das Problem der *Tautomerie in der Chinasolinreihe* betreffen. Es sollte versucht werden, auf synthetischem Wege den Alkylierungsverlauf zu bestimmen, u. zwar in der Weise, daß zuerst nach anderen Methoden die reinen RO- u. RN-Derivate dargestellt und mit diesen die durch Alkylierung von freien 4-Oxychinasolinen (4-Chinasolonen) erhaltenen Prodd. verglichen wurden. Im Verlauf dieser Unters. wurde eine Reihe neuer Anthranile u. Chinasoline nach bekannten Methoden und bekannte Anthranile und Chinasoline nach neuen Methoden dargestellt. Durch Einw. von NH_3 , Methyl-, Äthyl- oder Amylamin auf Acetantranil, 4- u. 6-Nitroacetantranil und auf 6-Nitropropionantranil wurden die entsprechenden Chinasoline erhalten. 5-Nitro-2-methyl-4-oxychinasolin und 7-Nitro-2-methyl-4-oxychinasolin wurden dann der Einw. von alkoh. Alkali und Alkyljodid unterworfen und die Prodd. mit den

entsprechenden N-Alkylchinasolonen aus den Anthranilen verglichen. So sollten z. B. die folgenden 5-Nitroverb. untersucht werden:



Aus den Anthranilen wurden I., II., III., V., VII. und IX. dargestellt. Durch Äthylierung von I. u. II. werden VI. u. X. gebildet. IV. und VIII. wurden nicht erhalten, da die Rk. zwischen Chlorchinasolinen u. Alkoholen noch nicht untersucht worden ist. Die Einw. von alkoh. Alkali und Methyljodid auf I. u. II. und auf das I. entsprechende 7-Nitrochinasolin führte in jedem Falle zum N-Methyl-derivat, während bei Anwendung von Äthyljodid als Hauptprodd. die O-Äther VI. und X. erhalten wurden.

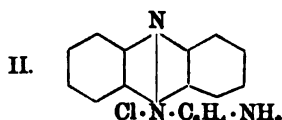
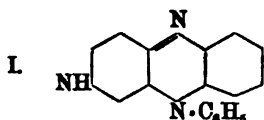
Experimentelles. I. Acylanthranile. 4-Nitroacetanthranil (vgl. BOGERT und STEINER, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1330; C. 1905. II. 1802) ist farblos.

— 6-Nitropropionanthranil, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ | \\ NCOC_2H_5 \end{matrix}$, aus 6-Nitroanthranilsäure und Propionsäureanhydrid, konnte nicht vollkommen rein erhalten werden. Es entsteht immer ein Gemisch des Anthranils mit 6-Nitropropionanthranilsäure, $C_{11}H_{11}O_5N_2$. Letztere (farblose Krystalle, aus Essigester, F. 218° korr.) geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anthranil über.

II. Darst. von 3-Alkyl-4-chinasolonen aus Acylanthranilin und primären Aminen. (Der Ausdruck „Cinasolon“ wird als Abkürzung für Ketodihydrochinasolin angewendet.) 7-Nitro-2-methyl-3-äthyl-4-chinasolon, $C_{11}H_{11}O_5N_2$, aus 4-Nitroacetanthranil und Äthylamin, F. 175° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-3-isoamyl-4-chinasolon, $C_{14}H_{17}O_5N_2$, schlanke Krystalle, F. 117–118°. — Brom-5-nitro-2-methyl-4-chinasolon (Brom-5-nitro-2-methyl-4-oxychinasolin), $C_9H_7O_5N_2Br$, entsteht bei Einw. von Brom auf 5-Nitro-2-methyl-4-chinasolon in Essigsäureanhydrid. Kompakte Krystalle (aus A.), die sich bei ca. 240° dunkel färben, aber bei 340° noch nicht schmelzen. (Vgl. dazu BOGERT, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 239; C. 1907. I. 1143.) — 5-Nitro-2-äthyl-4-chinasolon (5-Nitro-2-äthyl-4-oxychinasolin, $C_{11}H_{11}O_5N_2$, aus 6-Nitropropionanthranil und NH_3 , Krystalle (aus verd. A.), F. ca. 240°. Gleicht der homologen 2-Methylverb., ist aber in W. weniger l. — 5-Nitro-2-äthyl-3-methyl-4-chinasolon, $C_{11}H_{11}O_5N_2$, F. 197–198° (korr.). — 5-Nitro-2,3-diäthyl-4-chinasolon, $C_{13}H_{13}O_5N_2$, F. 181° (korr.).

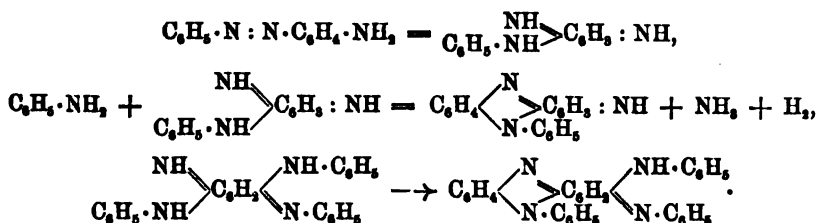
Bei dem Alkylierungsvers. wurde das 4-Oxychinazolin mit einer geeigneten Menge des betreffenden Alkohols, der ber. Menge Natriumalkoholat u. etwas überschüssigem Alkyljodid entweder im Rohr 5 Stunden lang auf 140–150° erhitzt, oder bis zum Eintritt neutraler Rk. unter Rückfluß gekocht. — 5-Nitro-2-methyl-4-äthoxychinazolin, $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (VI.), entsteht in guter Ausbeute bei der Äthylierung des entsprechenden Oxychinazolins unter gewöhnlichem Druck, F. 161° (korr.). Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus A. nicht in das isomere RN-Derivat über. — 5-Nitro-2-äthyl-4-äthoxychinazolin, $C_{13}H_{13}O_3N_3$ (X.), F. 148–149°, wird beim Umkrystallisieren aus A. in das isomere N-Äthylderivat (F. 180–181°) umgelagert. — 7-Nitro-2-methyl-4-äthoxychinazolin, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, F. 105–106° (korr.). Zeigt keine Tendenz, beim Umkrystallisieren in das isomere N-Äthylderivat überzugehen. — 7-Nitro-2-methyl-4-isoamyl-4-äthoxychinazolin, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, große Platten, F. 104°, wird durch sd. A. nicht umgelagert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 517 bis 535. April 1907. [Dec. 1906.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

Ph. Barbier und P. Sisley, *Das Aposafrafin und seine Homologen*. Stellt man das Aposafrafin durch Diazotieren von Phenosafranin und Kochen der Diazoverb. mit A. dar, so wird man, da das krystallinische, käufliche Phenosafranin aus einem Gemisch von 85% a. u. 15% s. Phenosafranin besteht, höchstwahrscheinlich auch ein Gemisch von 2 isomeren Aposafrafinen (I und II.) erhalten. Man ver-



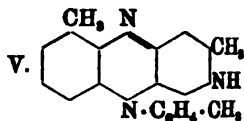
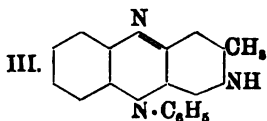
fährt daher zur Darst. des Aposafrafin in der Weise, daß man je $\frac{1}{10}$ Mol. p-Aminazobenzol und Anilinchlorhydrat, gel. in 500 ccm gesättigten Anilinwassers, 6 bis 7 Stdn. unter Druck auf 160–170° erhitzt. Man erhält hierbei neben einer geringen Menge eines amorphen, in W. wl. Indulins eine violettrote Lsg. Aus dieser Lsg. fällt man in der Hitze zunächst durch wenig NaCl einen blauvioletten Farbstoff, das *Caro'sche wasserlösliche Indulin*, $C_{30}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$, und darauf durch viel NaCl das Aposafrafinchlorhydrat aus. Letzteres wird durch wiederholtes Lösen und erneutes Ausfällen, bis die Mutterlauge mit Dichromatlg. nicht mehr reagiert, gereinigt. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_5 \cdot HCl$, bildet kleine, kupferfarbene Krystalle, das Pt-Salz, $(C_{18}H_{15}N_5 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$, ein rötliches Krystallpulver. Die wss. Lsg. des Farbstoffes ist fuchsinrot und wird auf Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 violett; die alkoh. Lsg. ist stark dichroitisch. Das Aposafrafin läßt sich diazotieren und mit Naphtholsulfosäuren kuppeln.

Die B. des Aposafrafin u. des CARO'schen Indulins (*Phenylanilinoaposafranins*) vollzieht sich in folgendem Sinne:



Bei der Darst. der Homologen ersetzt man das W. durch A. u. erhitzt 5 Stdn. unter Druck auf 130–140°. — *Homoaposafranin* (III.), aus Diazaminobenzol und

o-Toluidinchlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_2 \cdot HCl$, bronzefarbenes, mikrokristallinisches Pulver, ll. in W. mit violettroter, in A. mit stark dichroitischer Farbe. $(C_{10}H_{11}N_2HCl)_2PtCl_6$. — *Isohomoaposafranin* (IV.), aus p-Aminoazobenzol u. o-Toluidinchlorhydrat; gleich in seinen Eigenschaften der vorhergehenden Verb. — *Toluaposafranin* (V.), aus



o-Toluidinchlorhydrat u. p-Aminoazotoluol, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot HCl$, rötlichbraunes, in W. ll. Pulver. $(C_{11}H_{13}N_2HCl)_2PtCl_6$. — Alle diese Aposafranine färben Seide und gebleichte Baumwolle in rötlichen Tönen, die einen um so stärkeren Stich ins Violette zeigen, je höher das Mol.-Gew. ist. Im übrigen sind diese Farbstoffe ohne technisches Interesse. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 468—74. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Über Spinnenseide*. Der Vf. untersuchte den ursprünglichen Faden einer *Seide* (soie d'araignée de Madagascar) von einer großen Spinne „*Nephila madagascariensis*“, die in den Wäldern von Madagaskar auf den Bäumen, besonders in der Nähe der Städte lebt. Die Seide ist der gewöhnlichen Seide sehr ähnlich, von gelber, in Orange hinüberspielender Farbe, hygroskopisch u. unterscheidet sich von der gewöhnlichen Seide hauptsächlich durch den Mangel an wasserlöslichen Bestandteilen (Seidenleim) u. den Gehalt an Glutaminsäure. 100 Tle. trockene Spinnenseide gaben bei der Hydrolyse mit Säuren 35,13 Tle. Glykokoll, 23,4 Tle. d-Alanin, 1,76 Tle. l-Leucin, 3,68 Tle. Prolin, 8,2 Tle. l-Tyrosin, 6,1 Tle. d-Glutaminsäure, 5,24 Tle. Diaminosäuren (als Arginin willkürlich berechnet), 1,16 Tle. Ammoniak, 0,66 Tle. Fettsäuren, ferner beim Glühen 0,59 Tle. Asche. Der orangegelbe Farbstoff wird durch Alkalien viel intensiver, verschwindet aber bei der Wirkung von Säuren, ohne zerstört zu werden, verhält sich also wie ein Indicator der Alkalimetrie. Die Spinnenseide löst sich wie Seidenfibroin in starker HCl und gibt beim Füllen mit Alkohol ein Prod. von ähnlichen Eigenschaften wie das Sericoïn (*Spinnensericoïn*). — Die große chemische Ähnlichkeit der Sekrete von Organen, die morphologisch so verschieden sind wie die Drüsen der Seidenraupe und die Spinnwarzen, ist biologisch beachtenswert. — In gewöhnlicher roher Seide fand Vf. neuerdings eine kleine Menge *Asparaginsäure*, von welcher aber noch zu entscheiden bleibt, ob sie vom Seidenfibroin oder vom Seidenleim herrührt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 440—50. [16/5.*]) BLOCH.

Physiologische Chemie.

A. Mouneyrat, *Eisen im pflanzlichen und tierischen Gewebe*. Unter Benützung der von ihm ausgearbeiteten Methode zum Nachweis und zur Best. des Fe (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1049. 1572; C. 1906. II. 72. 558) hat Vf. eine große Anzahl lebender Gewebe auf ihren Fe-Gehalt untersucht. Gefunden wurden pro 100 g Trockensubstanz in weißem Brot: 1,4—1,7, in Schwarzbrot: 2,3—2,5, in sauren Äpfeln: 2,4, in süßen Äpfeln: 1,7, in Birnen: 2,2, in Kuhmilch: 2,3, in Ziegenmilch: 2,5, in Johannisbeeren: 3,6, in Reis: 4,5, in Gerste: 4,7, in schwarzen Trauben: 5,8, in Kartoffeln: 6,2, in Erbsen: 6,8, in weißen Bohnen: 8,5, in Karotten: 8,9, in Linsen: 9,3, in Spargeln: 20,5, in Eigelb: 18,30, in grünem Kohl: 24—37, in grünen Cichorien: 20—25, in Spinat: 35—45, in weißem Seesalz: 1—20, in schwarzem Seesalz: 25—100 mg Fe. Außerdem wurde die Ggw. von Fe nachgewiesen im Eiweiß,

in der Eihaut, in reinem Casein, im Serumglobulin u. -albumin, im Fibrin, in den weißen Blutkörperchen und in der Lymphe. Das Fe scheint ein konstituierender Bestandteil einer jeden lebenden Zelle zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1067—68. [13/5*].) DÜSTERBEHN.

J. Schindehmeister, *Die Früchte von Cornus mas*. In der in Rußland vielfach als Konserve konsumierten roten Steinfrucht konnte Vf. Invertzucker, Rohrzucker und Glyoxalsäure nachweisen. (Apoth.-Ztg. 22. 482. Dorpat.) LÖB.

Gabriel Bertrand und L. Rivkind, *Über die Verteilung des Vicianins und seiner Diastase in den Körnern der Leguminosen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 497—501. 5/5. — C. 1907. I. 356.) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot u. G. Laloue, *Aufeinanderfolgende Verteilung der Terpenverbindungen zwischen den verschiedenen Organen einer perennierenden Pflanze*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 483—92. 5/5. — C. 1906. II. 534; ROUBE-BERTRAND FILS.) DÜSTERBEHN.

A. Lohmann, *Über die Verteilung des blutdruckherabsetzenden Cholins in der Nebenniere*. Das Adrenalin wird ausschließlich von der Marksubstanz der Nebennieren, das Cholin nur von deren Rinde geliefert. Zu diesem Nachweis wurden 286 Nebennieren vom Rinde verarbeitet. Nach Entfernung des Fettes trennte Vf. Marksubstanz u. Rindensubstanz, indem er erstere mit einem scharfen Löffel entfernte. Beide Substanzen wurden zerhackt, mit Essigsäure angesäuert und mehrmals mit h. W. extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingengt und zur Reinigung mit Tannin, Baryt und Bleioxyd behandelt und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wurde zers., mit Silbernitrat bei salpetersaurer Rk. ausgefällt und dann durch Zugabe von Baryt weiter gefällt. Das Filtrat der letzten Fällung wurde nochmals mit Phosphorwolframsäure gefällt. Diese Fällung war nur bei der Rindensubstanz bedeutend. Der Nd. wurde mit Baryt zerlegt und das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure zum Sirup eingengt. Den Sirup extrahierte der Vf. mehrfach mit sd. absol. A. und fällte das eingengte alkoh. Extrakt mit alkohol. Platinchloridlag. Die in A. unl. Platinate wurden durch Schwefelwasserstoff in die Chloride übergeführt und dann durch wsa. Goldchloridlag. die Aurate dargestellt. Das aus der Rindenportion erhaltene Aurat zeigte die Eigenschaften des Cholinaurats. Auch die Markportion enthielt Cholin allein viel weniger als der Rindenanteil. Es ist hierbei auch zu bedenken, daß die Trennung der Marksubstanz von der Rindensubstanz keine ganz quantitative war, so daß wohl das in der Markportion gefundene Cholin als aus der Rindensubstanz entstanden zu betrachten sein dürfte. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 139—41. 1/6. Marburg. Physiol. Institut.) ABDERHALDEN.

A. Magnan, *Eigenschaften der Pigmente der Batrachier*. Aus der Haut der Batrachier läßt sich eine Reihe von Pigmenten extrahieren, ein grünes, in verd. A., verd. Pottasche- u. Sodalösung l., ein gelbes swl. in verd. A. und W., all. in absol. A., Ä., verd. Pottasche und Sodalösung, ein braungelbes, nur in Eg. l., ein rotes nur in Ammoniak l. und schließlich ein schwarzes in allen Solvenzien unl. Die Pigmente stehen in Beziehungen zueinander, indem unter dem Einfluß der SS. u. Basen, von Oxydations- und Reduktionsmitteln die Farben der verschiedenen Pigmente bzw. ihrer Lösungen ineinander übergehen. Licht wirkt meistens entfärbend. Unter andern wurde das grüne Pigment der Wasserkröte u. das braune des braunen Grasfrosches untersucht. Das schwarze Pigment enthält C, H, N, O, Schwefel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1130—32. [21/5*].) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Ide, Über Wildiers Bios. Neue Kritiken und neue Versuche. Vf. bespricht Verss. von DEVLOO, die er veranlaßt hatte u. welche es als ziemlich gewiß erscheinen lassen, daß „Bios“ eine N-haltige Substanz ist, die von lecithinartigen Fetten her stammt. Cholin und seine Prodd. (wie Mono-, Di- u. Trimethylamin, Glykolamin, Neurin, Glykol, Glykokoll) helfen den Hefezellen als „Bios“ nicht mehr, als Glycerin, Glycerophosphate, A., Fettsäuren und Seifen. Sämtliche Alkaloide sind inaktiv, obwohl Opium und Belladonnaextrakt reichlich Bios enthalten. Vf. hat mit Hefen verschiedener Herkunft Verss. angestellt, die ihn zum Schlusse führen, daß es unmöglich ist, auf biosarmen, fast bioslosen Nährböden durch wöchentliche u. monatliche Kultur die Zellerkaraktere so zu ändern, daß die Hefe ohne Bios rascher wuchs und gor. Eine Anpassung oder Angewöhnung bei Biosmangel war nicht zu beobachten. Die Verss. über Isolierung des Biosins werden fortgesetzt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 193—99. 21/3. Löwen [Belgien].) PROSK.

R. Reisch, Zur Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung. II. Mitteilung. In Ergänzung der von W. SEIFERT u. Vf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 12. 514; C. 1904. II. 1330) ausgeführten Unterss. über die Entstehung des Glycerins bei der alkoh. Gärung werden hier Verss. beschrieben, die sich auf das Abspielen dieses Prozesses in der Praxis der Weinbereitung beziehen. Aus dem erhaltenen Glycerinalkoholverhältnis bei gärenden Mosten ergibt sich, daß das in Relation zur B. von A. gebrachte Wachstum des Glycerins zunächst eine Steigerung erfährt, sich aber bald nach einem, bei ca. 2 Vol.-% A. erreichten Höhepunkt verringert. Ein Zusammenhang zwischen der Glycerin- u. Alkoholproduktion ist nicht herzustellen; das Glycerin ist also nicht als ein direktes Gärungsprod., sondern als ein Stoffwechselprod. der Hefe aufzufassen. Die Glycerinbildung findet vornehmlich in den ersten Stadien der Gärung statt, ist zur Zeit der intensivsten Gärung am größten und fällt gegen Schluß der Gärung rasch ab. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 396—98. 14/5. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefe-reinzucht-Lab. K. K. höh. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) PROSKAUER.

E. Manolow, Über die Wirkung der Nickelsalze auf Mikroorganismen. Die Verss. wurden mit Nickelchlorid u. dem HELDTschen Salz an Schimmelpilzen, Hefen u. Bakterien ausgeführt. Es sollte festgestellt werden, in welcher Zeit das Ni und seine Salze die Entw. und Wachstum der Mikroorganismen störend, hemmend oder eventuell befördernd beeinflussen oder vernichten. Es wurde ferner geprüft, welchen Einfluß diese Stoffe auf die verschiedenen Arten der Gärung und auf gewisse biochemische Vorgänge, wie B. von Farb-, Riech- u. Giftstoffen ausüben. Die Ni-Salze erwiesen sich als weniger giftig für die Mikroorganismen als Cu u. andere Metalle. Entwicklungshemmend wirken Nickelsalze (als NiO berechnet) auf pathogene Keime in Konzentrationen von 0,003—0,0095 g im ccm, desinfizierend zwischen 0,1—0,043 g (NiO) im ccm. Bei Schimmelpilzen zeigte sich die hemmende Wrkg. zwischen 0,0046, 0,0095 u. 0,01 g, die abtötende zwischen 0,016—0,019 g im ccm, bei Sproßpilzen die hemmende Wrkg. zwischen 0,008—0,0995 und die desinfizierende Wrkg. zwischen 0,017—0,71 g (NiO) im ccm. Beide Wrkgg. lagen für saprophytische Bakterien innerhalb weiter Grenzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 199—211. 21/3. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. exper. Med.) PROSK.

C. Wehmer, Zur Kenntnis einiger Aspergillusarten. Beschrieben wird das Verhalten des *Aspergillus giganteus* m. gegen Licht, Wärme, die Keimfähigkeitsdauer,

ferner der *Aspergillus Penicillopsis* (Henngs.) Racib., der *Aspergillus Fischeri* nov. spec., der *Asperg. auricomus* Gueg. u. *ochraceus*, *Glaucus*-formen, eine sporenlose Form des *Asperg. fumigatus* u. *pulverulenta* (Mc. Alp.) Nach neueren Messungen, die Vf. durch RINNE ausführen ließ, gehören die *Oxalatkristalle* aus *Asperg. niger*-Kulturen dem monoklinen System an. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 385—95. 14/5.) PROSKAUER.

Ernest Rouge, *Lactarius sanguifluus* Fr. u. die Lipase. *Lact. sanguifluus* Fr. ist gegen Hitze sehr empfindlich; das Temperaturoptimum für ihn liegt bei 25°, Temperaturen von 35—37° wirken tödend. Als N-Quellen können ihm Nitrate, Acetamid, Asparagin u. Pepton dienen; ebenso sind Kohlehydrate u. Öle für ihn Nährstoffe. Die von CHODAT und CHUIT in *Lactarius*-arten gefundene Lactarsäure ($C_{11}H_{20}O_2$) u. Wachsaarten werden von ihm nicht assimiliert. Die Lactarsäure scheint ein Ausscheidungsprod. zu sein. — Die Ggw. von geringen Mengen (2 Tropfen auf 5 ccm) einer alkoh. Phenolphthaleinlg. schädigt nicht die im *Lactarius* anwesende Lipase. Ihre Wrkg. wird auch nicht durch wiederholte Filtration ihrer Lsgg. durch Papier vermindert. Am wirksamsten ist das Ferment aus 4 Monate alten Kulturen; dasselbe hat keine reversible Kraft. Die Wrkg. wächst proportional der Temperatur (Optimum bei 45°), von da an nimmt sie schnell ab. Die Vernichtung tritt bei 68° ein. Alkalien schwächen in sehr geringen Dosen die Lipasewrkg.; SS. verlangsamen die Wrkg. erst, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Die *Lactarius*-lipase ist für Glyceride spezifisch; sie hydrolysiert andere Äther der Fett- u. aromatischen Reihe nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 403—17. 14/5. 587—607. 31/8. Genf. Botan. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Rullmann, *Über Säurebildung durch Oidium lactis*. Vf. zeigt, daß die verschiedenen Temperaturen immer in ganz verschiedener Weise Entw. und Einw. von *Oidium lactis* auf sterile Milch unterstützen, u. daß die kräftigste Entw. bei den bei 15 u. 22° gehaltenen Kulturen stattfand. Dann war bei den beiden Versuchsreihen eine Verschiedenheit in der Acidität zu bemerken, die wohl auf die Verschiedenartigkeit der benutzten Milcharten zurückzuführen ist. Auch die Temperatur war von Einfluß auf die Säurebildung. Der *Arthroccoccus* seu *Oidium lactis* besitzt eine mannigfaltige Fähigkeit, er bringt in Milch eine fadenziehende Beschaffenheit hervor, wirkt auf das Aroma u. dgl. m. Die während der Beobachtungszeit angewendeten Temperaturen, sowie die Art der Milch oder deren durch Erhitzung beeinflussten wesentlichen Bestandteile spielen bei den durch *Oidium* hervorgebrachten Prozessen eine wichtige Rolle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 743—48. 22/6. [18/3.] München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anton Burr, *Die Ziegenmilch, ihre Eigenschaften und Verwertung*. Die Zus. der Kolostralmilch scheint nach den hierüber vorliegenden Angaben bald in diejenige normaler Milch überzugehen. Der Gehalt der Ziegenmilch an Eiweißstoffen und Fett scheint etwas höher, an Milchsucker und Asche aber etwas niedriger zu sein als der Gehalt der Kuhmilch daran, und es wird die Zus. der Ziegenmilch im allgemeinen durch die gleichen Ursachen beeinflusst wie die der Kuhmilch. Für den *Nachweis der Ziegenmilch in Kuhmilch* sind verschiedene Verff. angegeben, von denen das von STEINEGGER (Molkereizeitung Berlin 1903. Nr. 34 und 35 und 1904. Nr. 24) ausgearbeitete auf dem verschiedenen Verh. konz. NH_3 zu dem Casein der Kuh- und der Ziegenmilch bei 50° beruht; während ersteres

hierdurch völlig gelöst wird, bildet letzteres hiermit eine gequollene unl. M. Je nach der Menge des nach dem Behandeln der zu prüfenden Milch mit NH_3 verbleibenden Gerinnsels kann man durch Vergleich mit Kontrollvers. mit bekannten Gemischen beider Milcharten auf die Höhe des Zusatzes von Ziegenmilch zu Kuhmilch schließen. Die Verwertung der Ziegenmilch beschränkt sich hauptsächlich auf den unmittelbaren Genuß; die Herst. von Ziegenbutter und Ziegenkäse tritt demgegenüber sehr zurück. Ziegenbutterfett ist weiß; seine chemische und physikalische Beschaffenheit weicht nicht sehr von der des Kuhbutterfettes ab und wird nach A. MORGEN und seinen Mitarbeitern (Landw. Vers.-Stat. 61. 1 und 62. 251; C. 1904. II. 1159 und 1905. II. 639) wie dieses durch die Fütterung, insbesondere die Art des Futterfettes beeinflusst. Die nach der Herst. des Käses verbleibende Ziegenmolke wird in verschiedenen Gegenden (Alpen, Norwegen) weiter auf Molkenkäse (Ziger) verarbeitet, gelegentlich dient sie auch als solche zu Kurzwecken. (Milch-Ztg. 36. 219—20. 11/5. 229—30. 18/5. 241—42. 25/5.) RÜHLE.

Enrique Fynn, *Beitrag zur Kenntnis der Milch*. An der sterilisierten Milch läßt sich bei längerer Aufbewahrung eine Peptonisierung des Caseins wahrnehmen. Diese Erscheinung kann weder durch proteolytisch wirkende Bakterien, noch durch die Ggw. eines proteolytischen Enzyms hervorgebracht sein. Vf. vermutete in der Milch, welche Peptonisierung des Caseins aufweist, Lebewesen, die bei der Sterilisierung, selbst bei hohen Temperaturen, der Vernichtung entgehen. Färbt man solche Milch im hängenden Tropfen mit Boraxmethylenblau, so kann man eigenartige Gebilde beobachten, die eine bestimmte Entw. zeigen und mit den Fettkügelchen in engem Zusammenhange stehen sollen. Vf. will in gewissen Stadien Chromatin- u. Plasmasubst. verschieden gefärbt gesehen haben. Andere Beobachtungen sprechen auch für die Existenz eines in Umbildung begriffenen Plasmas im Innern der Fettkugeln. Die kernartigen Gebilde sollen baktericide Eigenschaften besitzen u. zu verschiedenen Lactationszeiten vorkommen. In Frauenmilch zeigten sie sich erst, wenn diese — 14 Tage nach der Geburt entnommen — sterilisiert und 28 Tage aufbewahrt war. Die kernartigen Gebilde wurden ferner im Colostrum von Frauen- und Kuhmilch, sowie im Blut angetroffen. Auf Bouillon übertragen, können sie ebenfalls eine gewisse Entw. durchmachen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 428—39. 19/5. Buenos-Ayres.)

PROSKAUER.

Franco Samarani, *Die Wirkung der Milchfermente bei der Käsefabrikation*. Die Arbeit ist mehr molkereitechnischen Inhalts. Vf. zeigt, daß der Zusatz von Milchfermenten, wie verschiedene Bakteriologen es auch empfehlen, als ein gutes Mittel im Kampfe gegen die gaserzeugenden Keime gelten kann. Aber eine sichere Gewähr, daß kein Aufblähen der Käsemasse eintritt, ist in diesem Verf. durchaus nicht geboten. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1065—80. Lodi. Bakteriolog. Lab. d. Käseversuchstat.)

ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Versuche der Weinbereitung mit Schwefelsäureanhydrid*. Die mit SO_2 behandelten Moste (0,108 pro l) zeigten einen verhältnismäßig langsamen Gärungsverlauf. Eine Änderung in der Zus. des Weines war kaum zu beobachten, nur die Alkoholmenge war etwas höher. Zur Zeit des Abziehens der Moste konnten von den zugesetzten SO_2 -Mengen (0,108 pro l) nur etwa die Hälfte (0,045—0,05) noch nachgewiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1081—88. Asti. Önolog. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Verhalten des Schwefelsäureanhydrids während des Weinbereitungsprozesses*. Vf. hat die Umwandlung von dem Moste zugesetztem SO_2 (0,106 g

pro l in Form von *Kaliumdisulfid*) während des Weinbereitungsprozesses näher verfolgt. Die Unters. ergaben, daß etwa die Hälfte des zugesetzten SO_2 oxydiert wird, daß etwa $\frac{1}{10}$ davon verloren gehen (durch Unlöslichwerden, Niederschlagen oder Verflüchtigung an der Luft während des Umgießens), und daß nur eine verhältnismäßig kleine Menge SO_2 im Weine zurückbleibt. Jedenfalls kann man nicht annehmen, daß eine irgendwie beträchtliche Steigerung der Sulfate im Wein durch Behandlung des Mostes mit Sulfiten stattfinden kann. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1089—92. Asti. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Wirkung von schwefliger Säure und von Schwefelsäure auf die Weinaschen und auf ihre Alkalinität*. Wie schon GRÜNHUT (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 6. 927; C. 1903. II. 1385) u. a. beobachtet haben, bewirkt die Anwendung von SO_2 eine kleine Erhöhung der Aschenmenge. Ihre Alkalinität ist etwas vermindert. Diese Abnahme ist etwa $\frac{1}{10}$ bzw. $\frac{1}{8}$ bei Zusatz von 10 bzw. 30 g Metadisulfid. Schwefelsäuresatz vermindert die Alkalinität der Wein- asche um $\frac{2}{5}$ bzw. $\frac{9}{10}$ bei Anwendung von 50 bzw. 100 g H_2SO_4 pro hl. SO_2 zers. in geringer Menge Kaliumbitartrat unter B. von freier Weinsäure, aber auch hier sind die Verhältnisse verschieden für SO_2 - und für SO_3 -Zusatz. Bemerkens- wert ist bei Ggw. von H_2SO_4 die Differenz zwischen den Zahlen, die die Alkalinität der Asche und das Kaliumbitartrat anzeigen. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1093 bis 1095. Asti. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

A. Quartaroli, *Über den Bindungszustand der Mineralsäuren und der organi- schen Säuren im Wein*. (Vergl. Staz. sperim. agrar. ital. 39. 251; C. 1906. II. 1281.) Vf. ist auf Grund seiner Unters. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Die freien Mineralsäuren verbinden sich im Wein zu Salzen, ausgenommen den Fall, daß sie in sehr großen Mengen vorhanden sind. Daher kann man den Zusatz von Mineralsäuren zu Wein im allgemeinen auf die gewöhnliche Art und Weise nicht nachweisen, dagegen gelingt der Nachweis durch Best. der elektrischen Leitfähig- keit. Sind im Wein weder Mineral-, noch freie organische SS. vorhanden, so tritt eine bemerkenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit durch KOH-Zusatz ein, ebenso bei Ggw. freier organischer SS. (natürlicher SS. oder dem Weine zugesetzter Wein- u. Citronensäure), allerdings nur in geringerem Grade. Werden durch Mineralsäure- zusatz organische SS. in Freiheit gesetzt, so bewirkt ein KOH-Zusatz im allgemeinen eine Abnahme der Leitfähigkeit, die noch stärker in Erscheinung tritt bei Ggw. freier Mineralsäuren. Man bestimmt also die Art der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit auf Zusatz von KOH, und gleichzeitig ermittelt man die Anionen der hauptsächlich in Betracht kommenden Mineralsäuren (SO_4 , Cl etc.), da es unwahr- scheinlich ist, daß gleichzeitig die 2 an sich schon seltenen Fälle eintreten, daß ein Wein viele freie organische SS. und eine große Menge neutrale Mineralsalze ent- hält. Der Zusatz von z. B. 1% H_2SO_4 pro l ist an der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Ggw. von wenig KOH erkennbar. Vf. weist noch darauf hin, daß die Best. der flüchtigen und nichtflüchtigen SS. im Wein auf falschen Voraus- setzungen beruht, weil der Weinstein selbst energischere flüchtige SS. auszutreiben vermag, u. demnach ist durchaus nicht sicher, daß die SS., welche überdestillieren, im Wein salzartig gebunden sind. Ferner kann man annehmen, daß die Ggw. irgend eines neutralen Salzes von Citronen-, Apfel-, Wein- oder Bernsteinsäure die Anwesenheit einer dieser SS. im freien Zustande im Weine ausschließt. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 993—1017. [27/11. 1906.] Pisa. Agrikulturchem. Lab.) ROTH-Cöthen.

D. Ackermann und Fr. Kutscher, *Über Krabbenextrakt*. II. In Fortsetzung ihrer Arbeit über die Zus. des Krabbenextraktes (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Ge-

nußmittel 13. 180; C. 1907. I. 982) trennten Vf. den in W. l. Teil nach Abscheidung des *Tyrosins* durch Phosphorwolframsäure in einen basischen und einen durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teil. Die aus den Wolframaten in Freiheit gesetzten Basen werden in drei Fraktionen geteilt; in der ersten fanden Vf. mit Hilfe der Silberverb. noch *Hypoxanthin*, welches sie durch das Pikrat identifizierten, die Unters. der zweiten Fraktion steht noch aus, die dritte Fraktion bestand fast ganz aus rechtsdrehendem *Arginin*. — In dem durch Silber nicht fällbaren Basen konnte durch Pikrinsäure das *Lysin* abgeschieden und im Filtrat davon *Betain* nachgewiesen werden, welches letzteres zur Identifizierung in das Goldchloriddoppelsalz übergeführt wurde; bemerkenswert ist, daß Betain bisher in tierischen Extrakten nur einmal, von BRIEGER im wss. Auszug der Miesmuschel, nachgewiesen wurde. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 610—13. 15/5. [7/3.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) DITTRICH.

D. Aockermann u. Fr. Kutscher, *Über Krabbenextrakt. III.* In dem durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Rest (s. vorst. Ref.) wurde *Milchsäure* aufgefunden, welche als Lactat identifiziert wurde; *Bernsteinsäure* fehlte vollkommen, ein Zeichen für die Güte des Extraktes, da nur frisches Fleisch frei von Bernsteinsäure ist (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 613—14. 15/5. [3/4.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Krusch, *Die Einteilung der Erze mit besonderer Berücksichtigung der Leierze sekundärer und primärer Teufen.* Bei den Erzen ist nicht nur die Menge, sondern auch das Gebundensein an bestimmte Zonen bedeutungsvoll. Für die Abgrenzung der letzteren ist der Grundwasserspiegel häufig maßgebend, insofern über demselben die sekundär veränderten, unter ihm die primären Erze lagern. Jede den Tagewassern ausgesetzte Lagerstätte wird umgewandelt, und zwar gleiche Erze unter gleichen Bedingungen zu gleichen Zersetzungsprodd., auch wenn die Genesis verschieden ist. Von oben herein gelangt man in die Oxydationszone (B. von Oxyden, Carbonaten, Sulfaten, Chloriden, Bromiden, Jodiden), in derselben scheidet sich bereits das schwer transportierbare Fe ab (eiserner Hut), während die meisten Metalle in die Tiefe wandern und durch Reduktionsvorgänge in der Zementations- oder Konzentrationszone unmittelbar über dem Grundwasserspiegel ausgefällt werden. Diese Zone charakterisiert sich durch das Auftreten größerer Mengen von gediegenen Metallen und metallreichen Sulfiden, sowie Arseniden und kann in geringer Ganghöhe den Metallgehalt von Hunderten von Metern abradierter Gangmassen enthalten. Auf der Unterscheidung der Erze in oxydische, Zementations- und primäre Erze beruht in erster Linie die Erforschung einer Lagerstätte und die Beurteilung ihres Metallgehaltes. Da nicht bei allen Erzen eine Verschiebung des ursprünglichen Metallgehaltes stattfindet, sind solche mit ausgeprägten Oxydations- und Zementationszonen und solche ohne Verschiebung des primären Gehaltes zu unterscheiden. Für das Vorhandensein der einzelnen Zonen ist das Zeitverhältnis der Abrasion zum Ablauf der chemisch-geologischen Prozesse maßgebend. Als Metalle, deren Erze Oxydations- und Zementationszonen bilden können, werden aufgeführt: Gold, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Silber, Blei, Zink, Quecksilber, Zinn, Wismut, Antimon, Arsen und Uran. Zu den Metallen, bei denen keine Oxydations- u. Zementationszonen bekannt sind, gehören: Eisen als Rot- u. Brauneisen, Mangan in oxydischem oder hydratischem Eisen, Zinn als Zinnstein, Wolfram, Molybdän, Chrom, Platin, Thorium, Cerium, Aluminium. Was den Schwefel anlangt,

so sind von Erzen mit mehr oder minder reichen Imprägnationen an gediegenem Schwefel sekundäre Teufen nicht bekannt, dagegen sind die Kiese meist primäre Erze und können scharf ausgeprägte Oxydationszonen aufweisen, die immer durch Wegführung des S u. Anreicherung von Fe charakterisiert sind. Bestiglich der Einzelheiten u. der Ausnahmen, resp. nicht hinreichend aufklärten Lagerstätten muß auf das Original verwiesen werden. — Als *Diasporit* wird nach BEYSCHLAGS Vorschlag das fast nur aus Diaspor bestehende kontaktmetamorphe Umwandlungsprod. aus Kalk aufgeführt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 129–39. 14/5. Charlottenburg.) ETZOLD.

M. v. Pálffy, *Das Goldvorkommen im Siebenbürgischen Erzgebirge und sein Verhältnis zum Nebengestein der Gänge*. Bei der Kartierung gelang es, die Eruptionsschlote der jungvulkanischen Gesteine festzustellen, und weiter ergab sich, daß die golführenden Gänge tektonische Spalten darstellen, welche vom Nebengestein her nichts erhalten haben, sondern in bezug auf die Edelmetallführung lediglich von dem Kontakt oder wenigstens der Kontaktnähe mit jenen Eruptionsschloten abhängig sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 144–48. 14/5. Budapest.) ETZOLD.

C. Neuberg, *Die Entstehung des Erdöls. (Künstliche Darstellung von optisch-aktivem Petroleum.)* Der Vf. hat auf der Naturforscherversammlung zu Meran 1905 zuerst die Hypothese entwickelt, daß die *Eiweißkörper* ehemaliger tierischer oder pflanzlicher Lebewesen die *Quelle der optischen Aktivität der Naphtha* darstellen; es wurde auf Grund von Beobachtungen an Leichenwachs ausgeführt, daß Aminosäuren durch Desamidierung optisch-aktive Umwandlungsprod. liefern können, die sehr wohl zur Entstehung optisch-aktiven Erdöls beitragen könnten. Diese Anschauung konnte der Vf. (Biochem. Ztschr. 1. 368; C. 1906. II. 1132) durch die Entdeckung stützen, daß bei der *Verwesung von Proteinstoffen* (Fäulnis) erhebliche Mengen stark optisch aktiver Fettsäuren entstehen. Vf. konnte mit E. ROSENBERG die rechtsdrehende Form der Valeriansäure und der Capronsäure isolieren. Neuerdings gelang es dem Vf., aus den optisch-aktiven Säuren der Eiweißfäulnis ein mit Drehungsvermögen ausgestattetes Erdöl künstlich unter in der Natur obwaltenden Bedingungen darzustellen. Er erhitzte Gemische von reiner Ölsäure und etwas d-Valeriansäure (Gemisch von Isopropyllessigsäure u. d-Methyläthyllessigsäure) unter Druck oder unterwarf das Gemisch der gemeinsamen trockenen Dest. u. erhielt ein Prod., das nach entsprechender Reinigung alle Eigenschaften, auch Drehungsvermögen und -richtung, der natürlichen Naphtha, sowie die Zunahme des Drehungsvermögens mit steigendem Siedepunkt der Petroleumfraktionen zeigt. Allem Anschein nach kondensieren sich die optisch-aktiven Radikale der d-Valeriansäure u. d-Capronsäuren mit Bruchstücken der Ölsäure (und ebenso anderer höherer Fettsäuren) besonders leicht zu hochmolekularen und hochsd. Kohlenwasserstoffen. Diese letzteren geben überraschenderweise *Farbenrkk. des Cholesterins* (Probe von SALKOWSKI, Rk. mit Methylfurfuröl etc.). Die Farbenrkk. sind gar keine Proben auf Cholesterin im engeren Sinne, sondern auf hochmolekulare KW-stoffe. Durch diesen Befund verliert die Hypothese, die im Cholesterin die Quelle für die mit der Dichte steigende optische Aktivität des Erdöls erblickt, viel an Bedeutung.

Die Menge von optisch aktiven Fettsäuren, die durch Fäulnis entstehen können, ist beträchtlich; aus manchen Proteinen können allein bis 20% d-Capronsäure (aus Isoleucin) sich bilden. Die Verss. über die gleichzeitige Umwandlung einer gewöhnlichen Fettsäure und einer drehenden Fäulnissäure führten zu einem Prod., das hinsichtlich der Zns., der Rkk. und der Verteilung der optischen Aktivität dem natürlichen Erdöl völlig gleicht.

Verss. über die Prodd. der *Eiweißfäulnis* ergaben folgendes: Die bei der Fäul-

nis (von Casein) auftretenden Säuren haben im Gegensatz zu den früheren Annahmen vielfach nicht normale Struktur, sondern verzweigte Kohlenstoffkette. Von Valerian- u. Capronsäuren sind neben den Säuren $(\text{CH}_2)_4\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ u. $(\text{CH}_2)_4\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ auch die optisch-aktiven Isomeren $(\text{CH}_2)_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und $(\text{CH}_2)_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zugegen. — Unter den Fettsäuren aus gefaultem Casein überwiegt die normale Buttersäure, die ungefähr $\frac{1}{2}$ der gesamten Säuren ausmacht. Die entsprechende Aminosäure, die n-Aminobuttersäure, kommt nicht unter den Spaltungsprodd. des Caseins vor; die Buttersäure entsteht durch Desamidierung u. CO_2 -Abspaltung aus der Glutaminsäure: $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Allem Anschein nach treten ferner kleine Mengen von optisch-aktiver Capronsäure, sowie von fettaromatischen Säuren auf. — Auch von den Säuren aus gefaultem Leim wurde das V. von optisch-aktiven Isomeren mit verzweigter Kohlenstoffkette festgestellt. — Die Entstehung der Buttersäure aus Glutaminsäure ist von großer Bedeutung für die B. von Aceton und β -Oxybuttersäure im Organismus. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 451—56. 30/5. [16/5.] Berlin.)

BLOCH.

Analytische Chemie.

W. Schloesser u. C. Grimm, *Über die Prüfung gasanalytischer Geräte*. Die Prüfung gasanalytischer Gefäße ist bisher erst wenig studiert worden. Als Fehlergrenze gilt der Raum, der einem Intervall von 1 mm Höhe des Rohres entspricht. Geräte, die mit benetzenden Fl. gefüllt werden, werden meist mit W. geeicht. Bei der Prüfung ist der Zustand der konstanten Benetzung abzuwarten. Bei der Eichung ist die Meniscuskorrektur wohl zu beachten; denn wenn man das Gefäß bei der Prüfung um 180° dreht, gegenüber der Lage bei der Benetzung (Füllung von oben, bzw. von unten), so ist bei der Füllung bis zur selben Marke die Differenz der doppelte Raum des Meniscus. Die Vff. bestimmen diese Korrektur für Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser und finden ähnliche Werte wie L. W. WINKLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 718; C. 1903. II. 601.) Die Korrektur ist eine komplizierte Funktion des Rohrdurchmessers.

Durchmesser	Quecksilber		Wasser		doppelte Korrektur des Queckailbers
	mm	ccm mm	ccm mm	mg	
3	0,003	0,40	0,006	0,85	76
6	0,012	0,41	0,022	0,77	314
9	0,038	0,60	0,053	0,83	1038
12	0,066	0,59	0,102	0,90	1796
15	0,096	0,54	0,168	0,95	2596
18	0,127	0,50	0,249	0,98	3436
21	0,159	0,46	0,345	1,00	4314
24	0,193	0,43	0,441	0,97	5230
27	0,228	0,40	0,521	0,91	6185
30	0,265	0,37	0,590	0,83	7182

Die Vff. beschreiben genau ihr Verf. bei der Prüfung und vergleichen es mit den von BERTHELOT und OSTWALD-LUTHER vorgeschlagenen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 201—6. 15/4. 225—28. 1/5. Charlottenburg. Normaleichungskommission.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Osterried, *Neuer Maischapparat zur Ausführung von 20 Bestimmungen*. Der

von der Firma OTTO REINIG in München gebaute App. besteht aus einem System von 5 Apparaten zu je 4 Bechern, welche sich in einem rechteckigen Wasserbade befinden. Je 4 Becher stehen in einer besonderen Kammer und können für sich beschickt, geheizt, geführt und entleert werden. Das Rührwerk wird durch einen Heißluftmotor mit $\frac{1}{16}$ Pferdekraft getrieben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 294 bis 296. 31/5. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

C. James, *Eine neue Methode zur Trennung der Yttererden*. Bei der Aufarbeitung von Gadolinit auf seltene Erden fand Vf., daß die Oxalate der Yttriumgruppe in Ammoniumcarbonat ll. sind und infolgedessen durch Ammoniumcarbonat getrennt werden können. Die Verss. wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Nach Entfernung der Erden, die unl. Natriumdoppelsulfate geben, wurden die Oxalate mit einer Ammoniumcarbonatlag. behandelt, die durch Sättigung von verd. NH_3 (1:4) mit festem Salz dargestellt worden war. Die M. wurde unter gutem Rühren auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine rötlichgelbe Fl. entstand. Das W. des Bades wurde dann zum Sieden erhitzt, worauf bald ein Nd. gebildet wurde (Fraktion I.). Dieser wurde abfiltriert, und das Filtrat von neuem in der gleichen Weise behandelt. Auf diese Weise wurden noch drei weitere Fraktionen erhalten, deren Fällung bei jeder weiteren Fraktion längere Zeit erforderte. Eine 5. Fraktion wurde durch Verdampfen zur Trockne und Versuchen des Rückstandes erhalten. Die Unters. der Fraktionen ergab, daß die Ausscheidung der Erden in der folgenden Reihenfolge stattfindet: Ceriumgruppe, Yttrium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium. Zur Abscheidung von Yttriumoxyd aus den ersten Fraktionen benutzte Vf. mit gutem Erfolge die von MUTHMANN und RÖLIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1719; C. 98. II. 408) angegebene Methode. Die von DENNIS und DALES (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 400; C. 1902. I. 1395) beobachteten Schwierigkeiten führt Vf. darauf zurück, daß an Stelle der von MUTHMANN u. RÖLIG empfohlenen Nitrate die Chloride verwendet worden waren. Das von der Hauptmenge des Yttriums befreite Material wurde wieder in die Oxalate übergeführt und von neuem mit Ammoniumcarbonat fraktioniert. Bei yttriumreichen Materialien empfiehlt es sich, die Hauptmenge des Yttriums zuerst nach der MUTHMANN-RÖLIG'schen Methode abzuscheiden. Die „Oxalocarbonatmethode“ gibt gute Resultate besonders bei der Trennung reinen Erbiums von Holmium, Dysprosium und Terbium. Die Fraktionierung von Holmium, Dysprosium und Terbium erfolgt viel langsamer als die von Erbium, Thulium und Ytterbium. Die beiden letzteren verbleiben in der am leichtesten l. Fraktion. Ein weiterer Vorteil der Methode liegt darin, daß die letzte Fraktion zur Trockne verdampft wird, so daß keine l. Elemente verloren gehen, was der Fall ist, wenn verd. Lsgg. angewendet werden. Bei der Prüfung der Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen ist es von Wichtigkeit, daß immer dieselbe S. als Lösungsmittel verwendet wird. Vf. weist schließlich darauf hin, daß das Verhalten des Erbiums bei Anwendung der angegebenen Methode auf Materialien verschiedener Herkunft auf dessen Komplexität schließen läßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 495—99. April. [10/1.] Durham. New Hampshire Coll.) ALEXANDER.

H. M. Stokes u. J. R. Cain, *Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens besonders in chemischen Reagensien*. Die von den Vfn. beschriebene Methode ist eine Modifikation der zuerst von TATLOCK (Journ. Chem. Soc. Ind. 6. 276. 352) angegebenen, von LUNGE u. v. KÄLER (Ztschr. f. angew. Ch. 1894. 670; 1896. 3; C. 95. I. 68; 96. I. 392) verbesserten Methode. Ferrisulfocyanat wird aus wss. Lsg. durch ein Gemisch aus Amylalkohol u. Ä. extrahiert. Für die Best. werden zwei Colorimeterrohre verwendet, von denen das eine das zu bestimmende Fe enthält.

Beide Rohre werden aus zwei Büretten mit eingestellter Fe-Lösung beschickt und aus der Differenz der Ablesungen die vorhandene Menge Fe ermittelt. Als Endresultat wird das Mittel einer Reihe von Ablesungen genommen. Ein den besonderen Anforderungen der Methode entsprechendes Colorimeter wird von den Vfn. beschrieben und ist im Original abgebildet. Für die Best. geringer Spuren Fe ist es notwendig, das Fe zu konzentrieren. Dies kann entweder durch Eindampfen geschehen oder durch Ausfällen als Hydroxyd oder Sulfid. Im letzteren Falle muß durch eine geeignete Substanz die geringe Menge des Fe-Nd. aufgenommen, bezw. beim Ausfällen mitgerissen werden. Der Nd. wird dann in einer wss., 7% ig. Lag. freier Sulfocyanssäure (vergl. das Ref. S. 225) gelöst. Das Ausblässen der Färbung des Ferrisulfocyanats wird durch Zusatz von etwas Persulfat u. die B. mißfarbiger amylalkoh. Lagg. wird dadurch vermieden, daß die Sulfocyanssäurelag. mit Mercurisulfocyanat gesättigt wird. Bei einer großen Anzahl verschiedener Substanzen beschreiben Vff. eingehend die Art, wie besonders die Abscheidung von Spuren Fe zu geschehen hat. Analytische Daten werden angegeben für HCl, HNO₃, H₂SO₄, Essigsäure, NH₃, Alkalihydroxyde u. -carbonate, unl. Carbonate, Sulfide, Tartrate, Citrate und andere Fe(OH)₃ aufnehmende organ. Verbh., Oxalsäure, NaCl, Orthophosphate, Pyrophosphate, Sulfocyanate und für Salse von Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Cu, Pb, Cd, Bi, Hg, Al, Cr, As, Sb, Sn und Pt. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 409—43. April. Chem. Lab. of the Bur. of Standards and Committee on Purity of Reagents.)

ALEXANDER.

James H. Walton jr., *Die colorimetrische Bestimmung des Titans*. Es ist bekannt, daß aus einer alkal. Lag., die überschüssiges H₂O₂ enthält, Titan nicht gefällt wird. Vf. fand, daß Titanoxyd beim Schmelzen mit Na₂O₂ (nicht beim Erhitzen mit Kaliumpersulfat oder mit Percarbonaten) in eine l. Verb. übergeht, und daß deshalb die Ggw. von Ti in Erzen, feuerfestem Ton etc. auf folgende Weise nachgewiesen werden kann. Einige dg der Substanz erhitzt man in einem Eisentiegel mit 4—5 g Na₂O₂. Wenn das Gemisch vollständig geschmolzen ist, läßt man abkühlen, bringt den Tiegel in ein 300 ccm kalten W. enthaltendes Becherglas, filtriert und säuert das Filtrat mit H₂SO₄ an. Bei Ggw. von Ti tritt Rotfärbung ein. Beim Auflösen der Schmelze darf die Lag. nicht zu h. werden, weil die Ti-Verb. sonst zerlegt und Ti mit dem Fe ausgefällt wird. Die Methode läßt sich auch für die *quantitative Best. kleiner Mengen Titan* verwerten, die in der folgenden Weise ausgeführt wird. Ca. 1 g der Substanz wird in einem Silbertiegel mit 8 g Na₂O₂ vollkommen geschmolzen, wozu meist weniger als 10 Minuten erforderlich sind. Die erkaltete Schmelze wird in 200 ccm W. gelöst und ohne Filtration 15 ccm H₂SO₄ (D. 1,4) u. 6 ccm 50% ig. Phosphorsäure zugesetzt. Dann wird auf 250 ccm aufgefüllt und die Färbung der Fl. mit einer eingestellten, mit der äquivalenten Menge Phosphorsäure versetzten Titanlag. (siehe LORD „Notes on Metallurgical Analysis“ S. 141) verglichen. Die Anwesenheit von Na₂O₂ macht den Zusatz von H₂O₂ unnötig. Bei Ggw. von Ferrisalzen verblaßt die gelbe Färbung, u. zwar umso schneller, je mehr Fe zugegen ist. Wenn viel Fe vorhanden ist, muß deshalb eine größere Menge Phosphorsäure zugesetzt werden. Eine n. Titanlag. wird leicht dargestellt durch Schmelzen von reinem TiO₂ mit Na₂O₂, Auflösen der Schmelze im W. und Zusatz von so viel H₂SO₄, daß die Lag. 5% S. enthält.

Die Ggw. von HF und von Phosphorsäure verringert die Färbung der Titanlag. Probe und Vergleichslag. müssen deshalb genau die gleiche Menge Phosphorsäure enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 481—85. April. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Henryk Wdowiszewski, *Einfache Methode der Titanbestimmung in Ferrotitan*.

0,25 bis 0,5 g gepulvertes Ferrotitan wird in 50 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 4) gelöst, mit 15 ccm HCl (D. 1,1) und darauf mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) versetzt und dann bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen abgedampft. Die abgekühlte Lsg. wird mit 100 ccm k. W. übergossen und nach dem Lösen der Salze filtriert. Die auf dem Filter verbleibende SiO_2 wird wie üblich ausgewaschen, geglüht und gewogen; sie ist völlig frei von Ti. Zum klaren Filtrate wird nun 0,5 bis 0,75 g reine Weinsäure gegeben, mit NH_3 neutralisiert und noch 2 bis 3 ccm davon zugesetzt. Die rotbraune, klare Lsg. wird mit H_2S im Überschuß gefällt, der Eisend. schnell abfiltriert und mit einer Waschl. gewaschen, die aus 500 ccm W. + 15 ccm NH_3 (D. 0,9) + H_2S im Überschuß besteht. Die Best. der Menge des Fe ist weiterhin die übliche. Das etwa 600 bis 750 ccm betragende Filtrat wird in einem bedeckten Becherglase mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,4) u. 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,65) versetzt und auf dem Sandbade abgedampft, bis etwa 30 ccm einer schwarzen dicken Fl. verbleiben, die, heiß mit 20 ccm HNO_3 versetzt, fast augenblicklich farblos wird. Nach dem Abdampfen der überschüssigen HNO_3 wird die abgekühlte Lsg. mit W. stark verdünnt u. die TiO_2 mit einem geringen Überschuß von NH_3 gefällt; nach dem Verjagen desselben durch Kochen wird filtriert und mit h. W. gewaschen. Die so erhaltene TiO_2 , die nach dem Trocknen und Glühen reinen rötlichgelben Rutil (D. 4,2 bis 4,3; Härte 6 bis 6,5) gibt, ist frei von Fe. (Stahl u. Eisen 27. 781—82. 29/5. Motowilicha. Gouv. Perm. Rußland. Permaer Kanonenfabrik.) RÜHLE.

S. C. Lind u. B. C. Trueblood, *Alkalimetrische Methode zur Bestimmung von Wolfram im Stahl*. 2—10 g Stahlspäne löst man in ca. 30 ccm HNO_3 (D. 1,20) unter Zusatz von 1—2 g KClO_3 , verdampft gerade zur Trockne und wiederholt die Operation, wenn die Zers. der Probe nicht vollständig erscheint. Den Rückstand nimmt man in 15—20 ccm konz. HCl auf, verdampft wieder nahezu zur Trockne, nimmt von neuem in etwas konz. HCl auf, verd. auf 150—200 ccm, erhitzt einige Minuten lang zu lebhaftem Kochen und läßt den aus SiO_2 u. WO_3 bestehenden Rückstand sich absetzen. Die überstehende Fl. dekantiert man durch ein Filter und wäscht den Rückstand mit h. 5—10%iger HCl , bis im Waschwasser durch KCNS kein Fe mehr nachweisbar ist. Den Nd. läßt man jedesmal sich absetzen, damit so wenig als möglich auf das Filter kommt. Ist alles Fe entfernt, so wäscht man die S. mit 3—5%ig. Natriumnitratlsg. (damit WO_3 nicht in kolloidaler Form durchs Filter geht) aus, überträgt Rückstand und Filter in einen kleinen Erlenmeyerkolben, verteilt das Filter mit Hilfe eines Glasstabes in kleine Stücke und setzt $\frac{1}{8}$ -n. KOH im Überschuß zu. Geht WO_3 nicht sofort vollkommen in Lsg., so verschließt man die Flasche lose mit einem Stopfen u. erwärmt einige Minuten lang auf dem Wasserbade. (Dabei ist durch Wahl geeigneter Gläser darauf zu achten, daß kein freies Alkali aus dem Glase aufgenommen wird.) Nach dem Abkühlen setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit $\frac{1}{4}$ -n. HCl zurück. Die Umseizung entspricht genau der Gleichung: $\text{WO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Wird das Atomgewicht des Wolframs als 184 angenommen, so entspricht 1 ccm $\frac{1}{8}$ -n. KOH 0,0184 g W.

Die Methode wurde an Proben eines 24% W. u. 4% Cr enthaltenden Chrom-Wolframstahls, an einem Gemisch der aus derselben Stahlsorte erhaltenen Carbide und an einer Probe unreiner Wolframsäure mit der von BLAIR („Analysis of Iron and Steel“, 2. Aufl. S. 192) angegebenen gravimetrischen Methode verglichen. Die Resultate zeigen in allen drei Fällen gute Übereinstimmung. Das Auflösen des Chrom-Wolframstahls in HNO_3 + KClO_3 bereitet nach den Erfahrungen der Vff. keine Schwierigkeiten, so daß das von HERTING (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 165; C. 1901. I. 645) als notwendig erachtete Schmelzen nicht erforderlich ist. Die Ggw. von SiO_2 beeinträchtigt die Titration nicht. Vff. halten die angegebene Methode

besonders dann für angebracht, wenn W-Best. fortgesetzt in größerer Anzahl ausgeführt werden müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 477—81. April. [12/1.] Ann Arbor. Mich.)

ALEXANDER.

Philip Schidrowitz, *Die Bestimmung der höheren Alkohole (des „Fuselöles“) in destillierten Flüssigkeiten*. Gegenüber Ausführungen von LASCHE in „LASCHE Magazine“ (Sept. 1906) über die Methoden zur Best. von Fuselöl in dest. Fl. von ROESE u. von ALLEN-MARQUARDT hält Vf. die schon früher (The Analyst 30. 190; C. 1905. II. 276) von ihm vertretene Anschauung aufrecht, daß die ALLEN-MARQUARDTsche Methode allen anderen überlegen sei. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 561—66. April. London.)

ALEXANDER.

B. Heinze, *Einige weitere Mitteilungen über den Schwefelkohlenstoff und die CS₂-Behandlung des Bodens*. (Zugleich ein Beitrag zur Frage über die Wirkung desselben auf Boden, Organismen und Pflanzenwachstum.) Zur quantitativen Best. des CS₂ in der Bodenluft und im Ackerboden empfiehlt sich entweder die Rk. mit Triäthylphosphin oder die Überführung in xanthogensaures Cu. Für den quantitativen Nachweis eignet sich die Xanthogensäurerk. CS₂ ließ sich noch monatelang nach dem Einbringen im Boden nachweisen, und zwar hält er sich darin um so länger, je größer seine verwendete Menge war. — Vf. teilt analytische Daten über CS₂-behandelte Böden, sowie einige Vegetationsversuche mit. Der CS₂ kann die Nitrifikation (wenigstens längere Zeit hindurch) unterdrücken; die mit ihm behandelten Parzellen wiesen gegenüber den bearbeiteten und den Carbolsäureparzellen einen hohen Gehalt an Gesamt-N auf und lieferten den höchsten Ernteertrag (an Roggen).

Im weiteren Verlauf seiner Mitteilungen geht Vf. auf die Methoden der Keimzählung bei Bodenunters. u. die Salpeterbildung ein und liefert am Schlusse eine Zusammenfassung der wichtigsten bisherigen Untersuchungsergebnisse über die Wrkg. der CS₂-Behandlung des Bodens und deren Bedeutung für die praktische Landwirtschaft. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 56—74. 15/2. 246—64. 21/3. 462—70. 14/5. 624—34. 31/5. 790—98. 22/6. Halle.)

PROSKAUER.

Percy H. Walker, *Die Vereinigung der Methoden zur Bestimmung der reduzierenden Zucker*. (Vgl. MUNSON u. WALKER, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 663; C. 1906. II. 560.) In der vorliegenden Abhandlung veröffentlicht Vf. eine Tabelle der Zuckerwerte für jedes Milligramm Cu₂O zwischen 10 und 490 mg für wasserfreie Lactose, krystallisierte Lactose von der Formel: C₁₂H₂₂O₁₁ · 1/2 H₂O u. C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O, wasserfreie Maltose u. krystallisierte Maltose. Die Tabelle stellt eine Ergänzung der MUNSON-WALKERSchen Tabelle (l. c.) dar. Beide Tabellen enthalten zusammen alle für die gewöhnlicheren reduzierenden Zucker notwendigen Daten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 541—54. April. Bureau of Chemistry, Contracts Lab.)

ALEXANDER.

C. B. Cochran, *Die Inversion von Rohrzucker durch saures Mercurinitrat*. Verss. des Vf. über die Anwendbarkeit von WILEYS Mercurinitratlag. als invertierendes Agens bei der Analyse von gesüßter kondensierter Milch führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Je 100 ccm der zu invertierenden Lsg. sollen 3 ccm der sauren Mercurinitratlag. enthalten. 2. Die Inversion wird am besten dadurch bewirkt, daß Flaschen mit 50 ccm der Lsg. 7 Min. lang in sd. W. gestellt werden. Die Erhitzungsdauer darf nicht mehr als 8 Min. betragen, da sonst merklich niedrigere Resultate erhalten werden. 3. Als Inversionszahl für eine normale Rohrzuckerlag. bei 20° wird —32,68 angenommen. 4. Temperaturschwankungen üben denselben Einfluß auf Invertsuckerlagg. aus, mag die Inversion durch saure Mercurinitratlag.

oder durch HCl bewirkt worden sein. CLERGET's Formel ist deshalb folgendermaßen zu modifizieren: Rohrzucker = $\frac{100 D}{132,68 - t/2}$ (D = Differenz der Polarisation vor und nach der Inversion, t = Temperatur oberhalb 20°). 5. Saures Mercurinitrat übt bei gewöhnlicher Temperatur einen deutlichen invertierenden Einfluß auf Rohrzuckerlsg. aus. Dieser invertierende Einfluß wird stark herabgesetzt, wenn die Temperatur der Lsg. auf oder unter 15° erhalten wird. Bei 24° wird das Drehungsvermögen von Rohrzuckerlsg. durch die Einw. von saurem Mercurinitrat nicht merklich verändert, wenn die Polarisation innerhalb 5–6 Min. nach Zusatz des Reagens ausgeführt wird. 6. Die saure Mercurinitratlsg. hat keinen Einfluß auf die Polarisation der Lactose. Dieses Reagens kann deshalb mit Sicherheit für die Analyse gestüßter kondensierter Milch oder anderer Rohrzucker und Lactose enthaltender Lsg. benutzt werden, wenn die Temperatur der Lsg. unter 15° erhalten und die Polarisation sobald als möglich nach Zusatz des Reagens ausgeführt wird. Die polarimetrische Methode liefert genaue Resultate u. ist den komplizierten u. zeitraubenden gravimetrischen Methoden vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 555–56. April.) ALEXANDER.

W. L. Dubois, *Bestimmung von Lactose und Butterfett in Milkschokolade*. Um zu bestimmen, ob eine sogenannte Milkschokolade tatsächlich aus Milch hergestellt ist, muß der Gehalt an Lactose und Butterfett ermittelt werden. Die Best. der Lactose wird in der folgenden Weise ausgeführt: 13 g der Probe werden zweimal mit je 100 cem Lg. geschüttelt und zentrifugiert. Dann werden 100 cem W. zugesetzt und 10 Min. lang geschüttelt. Die Lsg. wird durch 5 cem basischer Bleiacetatlsg. geklärt und das überschüssige Pb aus dem Filtrat durch Kaliumsulfat entfernt. 25 cem des Filtrats werden zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf 50 cem verdünnt und polarisiert. Andere 25 cem des Filtrats werden dadurch invertiert, daß sie mit 2,5 cem HCl über Nacht stehen gelassen werden. Die S. wird dann neutralisiert, die Lsg. auf 50 cem verd. und polarisiert. Dann wird im Wasserbade in der Weise erhitzt, daß die Temperatur der Lsg. in 3 Minuten auf 86° steigt. Diese Temperatur wird 7 Minuten lang erhalten. Dann wird wieder polarisiert. Alle Ablesungen werden mit 4 multipliziert. Die Berechnung des Rohrzuckergehaltes geschieht nach der Formel: $\frac{(a-b) 1,05 x}{144 - t/2}$. x bedeutet das Volumen der Lsg., das entsteht, wenn die vorhandene Zuckermenge in 100 cem W. gelöst wird. Der Prozentgehalt an Lactose ist gleich $(4,662 c) x$. x hat denselben Wert wie bei der Berechnung des Rohrzuckergehaltes, und c ist Ablesung bei 86°. (Durch Erhitzen einer Lactoselsg. auf 86° wird die Polarimeterzahl um einen Betrag herabgesetzt, der durch Multiplikation mit 1,11 korrigiert werden muß.) Der Gehalt der Milkschokolade an Butterfett kann annähernd aus der REICHERT-MEISSL'schen Zahl des extrahierten Fettes berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 556–61. April. Bur. of Chem. U. S. Dep. of Agr.) ALEXANDER.

Franz Schardinger, *Verhalten von Weizen- und Roggenmehl zu Methylenblau und zu Stärkekleister, nebst einem Anhang über die Bildung höherer Alkohole durch hitzebeständige Mikroorganismen aus Weizenmehl*. Die Verss. bezweckten, ähnlich wie bei Milch (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1114; C. 1903. I. 96) unter möglichst einfachen Verhältnissen ein bestimmtes Verhalten als Grundlage einer *Bewertung des Mehles* festzustellen, so daß aus Abweichungen Rückschlüsse auf abnorme Vorgänge im Getreide, bzw. dessen Mahlprodd. gezogen werden können. Die Grundproben sind I. Farbprobe. Durch diese soll das Verhalten des Mehles zu wss. Methylenblaulsg. dargetan werden, event. könnte hier eine Vergärung der

in der Probe vorhandenen vergärbaren Kohlehydrate angeschlossen werden. — II. Kleisterprobe: Verhalten des Mehles zu verkleisterter Kartoffelstärke bei bestimmter Temperatur. — III. Massenkultur hitzebeständiger Mikrobenarten im Mehle. Dadurch sollen solche Mikroben, die möglicherweise unerwünschte Nebenwrkgg. (Brotkrankheiten, abnorme Gärung) veranlassen könnten, entdeckt werden.

Zur Farbprobe verwendet man 1 cem gesättigter Methylenblaulsg. und 1 cem 40%ige Formalinalg. im l. W. 5 g Mehl werden mit 20—25 cem der Farblsg. verrieben; die Menge der Farblsg. wird im Gemisch nach und nach auf 50 cem vermehrt. Die Mischung wird in mit Glasstopfen verschlossenen Gefäßen 14 Stunden lang bei 37° aufbewahrt. Es zeigen sich dann Unterschiede je nach der Feinheit, dem Cellulose-, N-Gehalt, der Menge der Frucht- oder Samenhautbestandteile, oder man bemerkt Bräunung der oberen Schichten, z. B. bei Schwarzbrot (Oxydasewrkg.); bei verdorbenen Mehlen beobachtet man mitunter gänzliche Entfärbung, bei verschimmeltem Weizen Grünfärbung. Das Filtrat des Mehles bietet oft bestimmte Erscheinungen dar, die für die Beschaffenheit des Mehles charakteristisch sind, das Gleiche gilt von der Vergärung des Filtrates bezgl. des Nachweises der Diastase.

Die Kleisterprobe gestattet, die spezifischen Unterschiede in der Wrkg. von Weizen- und Roggenmehl auf den Kleister zu demonstrieren. Die Veränderung in der Konsistenz des Kleisters ist enzymatischer Natur. Es tritt ein „gerinnendes“ u. ein „stärkelösendes“ Enzym in Wrkg. Der zeitliche Verlauf, sowie die Intensität sind je nach dem Feinheitsgrade, bzw. je nach dem Umstande, ob das Mehl gesund oder verdorben war, verschieden. Kranke Mehle beanspruchen einen kürzeren Zeitraum für die „Ausflockung“ des Kleisters, und hochgradig verdorbene („faule“) Mehle verflüssigten den Kleister sehr schnell.

Vf. beschreibt den Nachweis hitzebeständiger Mikroben im Mehle und isolierte zwei Bakterienarten, von denen die eine anaerobe in die Gattung *Saccharobutyricus mobilis non liquefaciens*, die aerobe Art zur Gruppe der Heukartoffelbazillen gehört. Die Mischkultur erzeugt in Kartoffelbrei starke Gärung unter *B. vom s. Butylalkohol*, wahrscheinlich auch Propylalkohol, neben Buttersäure und Essigsäure. Milchsäure ließ sich nicht nachweisen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 748—67. 22/6. Wien. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) PROSKAUER.

Max Düggeli, Die bakteriologische Charakterisierung der verschiedenen Typen der Milchgärprobe. Die Gärprobe ist eine bakteriologische Untersuchungsmethode, welche auf dem Prinzip der Anreicherung gewisser Bakterienarten unter ihnen besonders zussagenden Bedingungen beruht. Sie gibt schnell über die Ggw. vieler und kräftiger Gasbildner, sowie auch über abnormale Zersetzungs Vorgänge in der Milch Auskunft. Zuerst ist von A. PETER auf das eigentümliche Verhalten verschiedener Milchproben gegenüber gleichartigen bakteriellen Einflüssen aufmerksam gemacht worden, das auf eine Veranlagung der Milch für gewisse Gärungen zurückzuführen ist. PETER hat für die Beurteilung der einzelnen Veränderungen, welche die Milch nach 15—24 stdg. Stehen bei 38° zeigt, eine Gärprobentabelle aufgestellt, die Vf. in der Abhandlung wiedergibt; er versucht, diese 5 von PETER aufgestellten Gärproben mit ihren 20 Abstufungen bakteriologisch zu charakterisieren. Die Arbeit wird mit einer Besprechung derjenigen Gärprobenmilchen, deren Serum nach 24 stdg. Aufenthalt bei 38° sich als fadenziehend erwies, begonnen. Neben dem nie fehlenden Bacterium Güntheri waren in den Gärprobenmilchen vom flüssigen Typus die beiden Gasbildner *Bacter. coli* und *aerogenes* anzutreffen, sowie Kokken, die die Gelatine verflüssigten oder fest ließen. Zum Zustandekommen des „gallertigen Typus“ ist zunächst ein kräftiger Säurebildner erforderlich, der, um eine gleichmäßige gallertige Gerinnung des Caseins zu ermöglichen, nicht gleichzeitig auch

Gas entwickeln darf. Diesen Anforderungen genügt das Bact. Güntheri. — In Milchen vom Gärtypus „griesig“ fand sich nur einmal nicht das Bact. Güntheri; beigesellt waren ihm Vertreter der Coli-, Aerogenes- und Acidi lactici-Gruppe, also Gasbildner, verflüssigende und nicht verflüssigende Kokken. Auch in den Milchen des „käsig-siegerigen“ Typus war Bact. Güntheri vorhanden. — Zum Zustandekommen der „Blähung“ sind gasbildende Mikroben erforderlich, wie Bact. coli, aerogenes oder acidi lactici. — Der Säuregrad der verschiedenen Gärproben-typen gibt keine Anhaltspunkte zu einer Klassifizierung der Gärprobenbilder.

Vf. berichtet schließlich über die Veränderungen in der Mikroflora der länger als 24 Stunden bei 38° stehenden Gärprobenmilchen, über die Säurebildung durch mehrere Stämme des Bact. Güntheri L. et N. und Bact. casei s von FREUDENREICH verschiedener Herkunft in Milch bei 20, 30 und 37°. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 37—49. 15/2. 224—45. 21/3. 439—48. 14/5. Zürich. Landw.-bakteriol. Lab. des eidgen. Polytechn.)
PROSKAUER.

Leberle, *Über die Ermittlung des Stärkewertes der Gerste durch Polarisation*. Die Unters. von 50 Gersten auf ihren Stärkewert nach der von C. J. LINTNER vorgeschlagenen Methode durch Polarisation (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 109; C. 1907. I. 1078) bestätigte die Resultate von O. WENGLEIN (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 157; C. 1907. I. 1357) in jeder Hinsicht. Geprüft wurden Gersten mit einem Eiweißgehalt von 9—16%, und 64—56% Stärke. Der Mehlgehalt des Schrotens betrug 92—95%; Abweichungen von dieser Norm bringen erhebliche Differenzen mit sich. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 301—2. 31/5.)
MEISENHEIMER.

L. E. Walbum, *Nachweis der Verfälschung des Copaivabalsams mit Kolophonium*. Das bisher gebräuchliche Verf. von GEHE u. Co. zum Nachw. von Kolophonium in Copaivabalsam beruht auf der Fähigkeit des ersteren, gelatinöse NH₃-Verbb. zu bilden; die günstigsten Bedingungen hierfür sind nach dem Vf. die Anwendung von stark konz. NH₃ und einer geringen Menge W., sowie Einhaltung niedriger Temperatur (ca. 2 bis 3°); läßt man die Rk. bei höherer Temperatur verlaufen, wodurch eine bedeutende Beschleunigung erzielt wird, so ist nachfolgende Abkühlung erforderlich. Es ist aber nicht möglich, weniger als 6—10% Kolophonium im Balsam nachzuweisen, und es ist der Ausfall der Rk. sehr wechselnd.

Aus diesen Gründen hat Vf. ein neues Verf. ausgearbeitet, das auf der B. stark rotbrauner Verbb. beruht, wenn verd. NH₃ mit Kolophonium in Berührung kommt. Zur *qualitativen Prüfung* eines Copaivabalsams auf Kolophonium werden in einem Reagenzglas 4 ccm 1% ig. NH₃ und 1 ccm Aceton mit einer Mischung von 2 g Balsam in 6 g Äther überschichtet und durchgeschüttelt. Das Aceton soll das schnellere Klären der wss. Schicht bewirken; diese darf, wenn reiner Balsam vorliegt, nicht dunkler erscheinen, als eine alkoh. Lsg. desselben Balsams (2 g in 5,5 ccm absol. A.). Hierdurch lassen sich noch 2% Kolophonium in Copaivabalsam leicht nachweisen u. selbst 0,5 bis 1%, geben noch eine deutliche Dunkelfärbung. Um diese Rk. zu einer *quantitativen Best. des Kolophoniums* verwerten zu können, benutzt Vf. eine Farbenskala, deren Stammlösung aus einer 1/10 %₀₀ ig. wässerigen Lsg. von Bismarckbraun (Vesuvium) besteht. Der colorimetrische Wert von 10 ccm dieser Lsg. wird = 100 gesetzt und entspricht nach einer vom Vf. auf Grund von Vers. gewonnenen Tabelle einem Gehalte von 8% Kolophonium. Durch geeignete Verdünnung der Stammlsg. sind schwächer gefärbte Legg. zu erhalten; der ihrem colorimetrischen Werte entsprechende Gehalt an Kolophonium ist aus der gleichen Tabelle zu entnehmen. Es entsprechen z. B. 10 ccm einer Lsg. von dem colorimetrischen Werte = 70 (7 ccm der Stammlsg. + 3 ccm W.) 5% Kolo-

phonium. (Pharm. Zentralhalle 48. 437—45. 30/5. Kopenhagen. STATENS Serum-institut.) RÜHL.

Technische Chemie.

F. Steinitzer, *Die Ermittlung der Durchlässigkeit von Form- und Kernsand*. Beschreibung des vom Vf. hierfür benutzten App. und Angabe der Ergebnisse einiger mit diesem ausgeführter Unters. (Stahl u. Eisen 27. 779—81. 29/5. Arbon (Schweis). Chem. Lab. der Maschinenfabrik u. Gießerei von ADOLF SAUER.) RÜHL.

H. Wedding, *Einheitliche Benennung von Eisen und Stahl auf dem Kongress des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in Brüssel 1906*. Tabellarische Zusammenstellung der Hauptarten des Eisens und Stahls und der Vorrichtungen, in denen sie erzeugt werden, in englischer, französischer, deutscher, schwedischer, dänischer u. holländischer Sprache und kritische Bemerkungen hierzu. (Stahl u. Eisen 27. 775—79. 29/5. Berlin.) RÜHL.

Léon Guillet, *Über die Konstitution und Eigenschaften der Borstahle*. (Vergl. MOISSAN u. CHARPY, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 130; C. 95. I. 564.) Vf. hat die Borstahle systematisch untersucht und folgendes gefunden. Die n. Borstahle bestehen aus einer festen Eisen-Borlag. mit sehr geringem Borgehalt, aus Perlit und einem besonderen Körper, anscheinend einem Eisenborcarbid. Die Ggw. dieses Körpers erteilt dem Borstahl eine sehr große Brüchigkeit, welche beim Härten verschwindet, sobald dieser Körper selbst in Lag. geht. Die Eigenschaften der gehärteten Borstahle verdienen die Aufmerksamkeit der Industriellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1049—50. [13/5*].) DÜSTERREHN.

H. Freundlich und G. Losev, *Über die Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern*. (Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.) Um festzustellen, inwieweit das Färben durch Adsorption bedingt ist, vergleichen Vf. die Aufnahme einer Anzahl von Farbstoffen, nämlich von *Krystalviolett*, *Krystalponceau*, *Neufuchsin* u. *Patentblau*, durch Fasern mit der Adsorption derselben Farbstoffe durch Blutkohle. — Zunächst wird gezeigt, daß es sich bei der Adsorption von Farbstoffen durch Kohle um wohldefinierte Gleichgewichte handelt, die sich sehr rasch (in etwa einer Stunde) einstellen. Weniger rasch wird der Endzustand bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern erreicht (nach einigen Tagen), offenbar, weil hier der Farbstoff erst durch die äußere Hülle der Fasern dringen muß.

Aus den Vers. geht hervor, daß das Verhalten der Farbstoffe gegen Fasern genau den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt wie das gegen Kohle. Die Verteilung der obigen Farbstoffe zwischen Fasern u. wss. Lag. erfolgt genau so wie die zwischen Kohle u. wss. Lag. nach der Adsorptionsgleichung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{-1/n},$$

(worin v das Volumen der Lag., m die Menge des Adsorbens, a die Menge des gelösten Farbstoffes, x die adsorbierte Menge desselben, α und $1/n$ Konstanten sind). Das Verhältnis der Adsorptionsgröße α für Kohle zu α für Wolle ist unabhängig von der Natur des adsorbierten Farbstoffes, u. der Wert des Adsorptionsexponenten $1/n$ ist bei allen untersuchten Gleichgewichten im Mittel 0,83, unabhängig vom Adsorptionsmittel oder vom adsorbierten Stoff. Dieser Wert ist etwas höher als der

von FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 385. 470; C. 1907. I. 441) bei der Adsorption von organischen SS. beobachtete ($\frac{1}{n}$ 0,66). Da die Reihenfolge, in der verschiedene Farbstoffe durch Seide oder durch Wolle aufgenommen werden, quantitativ dieselbe ist wie die der Adsorption durch Kohle, muß es sich bei der Färbung wesentlich um Adsorption handeln.

Was speziell die basischen Farbstoffe anbelangt, hat KNECHT gezeigt, daß neben der Adsorption auch chemische Umlagerungen stattfinden, indem nur das Farbstoffkation an die Fasern geht, während das Anion in Lsg. bleibt. Das bestätigen die Vff. für Fasern und auch für Kohle. Fasern oder Kohle spalten also den Farbstoff in S. und Base: die S. bleibt in Lsg., die Base geht an die Faser, resp. an die Kohle. *Krystallviolett* gibt an der Kohlenoberfläche die Farbbase als braunviolett glänzende Schicht, unl. in W., l. in SS., A., Pyridin mit blauvioletter Farbe, in Bal. l. mit gelbbrauner Farbe. *Neufuchsin* gibt an der Kohle eine grüne Schicht, l. in SS. u. A. mit roter Farbe. BAETTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) hat durch Verreiben von Fuchsin mit konz. NaOH Polymerisationsprod. erhalten, die dieser an der Kohlenoberfläche adsorbierten Substanz ähneln. Ebenso erhalten die Vff. beim Verreiben von Krystallviolett mit NaOH ein amorphes, braunviolett Pulver als Kondensationsprod., ähnlich der Schicht an der Kohlenoberfläche. Es läßt sich daher annehmen, daß die Farbbase als amorphes Kondensationsprod. der wahren Base an die Kohlenoberfläche gebunden wird, vielleicht indem sich Kolloidkomplexe zwischen der negativen Fasersubstanz, resp. Kohlenoberfläche und der positiven kolloidalen Farbbase bilden.

Warum überhaupt Spaltung des Farbesalzes eintritt, bleibt unentschieden. Wahrscheinlich handelt es sich, wie allgemein bei der spaltenden Wrkg. von fein verteilten Stoffen auf Salze, um eine kataphoretische Wrkg. Bei sauren Farbstoffen (*Patentblau* und *Orange IV*) tritt keine Spaltung bei der Adsorption ein. — Durch die Verss. erscheint jedenfalls nachgewiesen, daß die Aufnahme der Farbstoffe wesentlich nur durch Adsorption bedingt ist. Bei der Fixierung des Farbstoffes hingegen können chemische Wrkgg. in Betracht kommen: der Farbstoff kann, wie im obigen Falle, selbst einen unl. kolloidalen, nicht diffundierenden Stoff bilden oder entweder mit anderen adsorbierten Stoffen (Beizen) oder mit der Fasersubstanz selbst derartige Verbb. eingehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 284—312. 14/5.)

BRILL.

Albert Granger, *Über die Verwendung von Kaliumpermanganat zur Entfernung des Natriumhyposulfits in der Photographie*. Der aus dem Hyposulfidbad kommende Abzug wird zwei- bis dreimal je 30 Sekunden bis 1 Min. lang abgespült und sodann in einer Porzellan- oder Glasschale so oft mit einem Gemisch von 10 ccm 1%ig. KMnO_4 -Lsg. und 240 ccm W. behandelt, bis das KMnO_4 nicht mehr reduziert wird. Hierauf bringt man den Abzug in eine 1%ig. Oxalsäurelsg., läßt ihn einige Minuten darin liegen und spült ihn endlich so lange mit gewöhnlichem W., bis letzteres völlig klar bleibt, also sämtliche Oxalsäure entfernt ist. — Versetzt man die verd. KMnO_4 -Lsg. mit einer verd. Lsg. eines sauren Salzes, z. B. eines Alkalidisulfates, so braucht man, weil hier die Reduktion des KMnO_4 ohne Bräunung vor sich geht, zwar nur ein Bad, tauscht aber dafür den Nachteil ein, daß die Entfernung des sauren Salzes weniger leicht sichtbar ist, als diejenige der Oxalsäure, und daß etwa in der Gelatine oder im Papier zurückgebliebenes Disulfat den Abzug leichter verderben kann, als die Oxalsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1017—18. [13/5*].)

DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12p. Nr. 183589 vom 20/5. 1905. [11/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174380 vom 8/2. 1905; vgl. C. 1906. II. 1372)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarcceinderivaten.* Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. zur Darst. von Narcein- und Homonarcceinderivaten besteht darin, daß man hier an Stelle der Dialkylsulfate andere neutrale Alkylierungsmittel, wie Jodalkyle, Trimethylphosphat oder Methylnitrat, und zwar in molekularen Mengen zu den Narcein, bezw. Homonarcceinalkalien anwendet. Wird die zuletzt erwähnte Bedingung nicht eingehalten, so entsteht, wie bekannt, bei der Einw. von Jodmethyl auf Narceinnatrium und Äthylalkob. Leg. unter Addition von A. die Verbindung $C_{20}H_{26}(C_2H_5)NO_3 \cdot CH_3J$; während man im vorliegenden Fall die Verb. $C_{20}H_{26}(CH_3)NO_3$ gewinnt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Äthylmarcein*, dessen Chlorhydrat bei 231° schm., aus *Narcein*, alkoh. Kalilauge u. Bromäthyl, sowie von *Methylmarcein* aus *Narcein*, alkoh. Kalilauge und Trimethylphosphat; F. des Chlorhydrats 243°.

Kl. 12p. Nr. 183628 vom 8/12. 1905. [2/4. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren.* In der französischen Patentschrift 355933 ist ein Verf. zur Darst. von C,C-Dialkylbarbitursäuren beschrieben, welches darin besteht, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonylchloriden mit Urethansen erhältlichen *Dialkylmalonyldiurethane* mit kondensierenden Mitteln, wie z. B. mit alkoh. Legg. von Alkalialkoholaten, behandelt. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man die therapeutisch wertvollen C,C-Dialkylbarbitursäuren auch dadurch erhalten kann, daß man die Dialkylmalonyldiurethane der Formel:

$$R \searrow C(CO \cdot NH \cdot CO_2R)$$
für sich oder mit geeigneten Zusätzen, wie z. B. Harnstoff, Diphenylcarbonat etc., erhitzt. Diese Zusätze können in beliebigen Mengen, z. B. unter Anwendung der Hälfte, der gleichen oder der anderthalbfachen Gewichtsmenge des angewandten Diurethans erfolgen. Die Ausbeuten an Dialkylbarbitursäuren werden durch diese Zusätze erhöht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonyldiurethan* u. von *Dimethylbarbitursäure* aus *Dimethylmalonyldiurethan*.

Kl. 12q. Nr. 183793 vom 22/2. 1905. [15/4. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren.* Das Verf. zur Darst. von *Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren* besteht darin, daß man *Formaldehyd* auf ein molekulares Gemenge von Dimethyl-, bezw. Diäthylanilin und Dimethylanilin-m-sulfosäure einwirken läßt. Die Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfosäure ist ll. in Mineralsäuren, wird aus den Legg. ihres Natriumsalzes (feine Nadeln) durch Zusatz verd. Essigsäure abgeschieden. Die Dimethyldiäthyldiaminodiphenylmethansulfosäure entspricht in ihren Eigenschaften vollkommen der homologen Säure.

Schluß der Redaktion: den 1. Juli 1907.

Klasse:

- diese anschließender Kältschlinge. A. Gorbhoff u. Vladimir Mitkevitch, St. Petersburg. 19/8. 1906.
- 12o. Z. 5020. Bernylacetate, Verfahren zur Darstellung von — neben Camphen und Limonen (Dipentan) aus Pinen oder pinenhaltigen Ölen durch Erhitzen mit Essigsäure. Dr. Otto Zeltsehel, Hamburg. 11/8. 1906.
- 12p. R. 23690. Morphin. Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des —; Zus. z. Pat. 165 898. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 4/12. 1906.
16. K. 34549. Phosphatmehl, Verfahren und Vorrichtung zum Aufschließen von —. Friedr. Krupp, Akt.-Ges., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. 4/5. 1907.
- 21b. J. 9256. Element. Mit Kohle als Lösungselektrode und Luft als Depolarisator betriebenes galvanisches —. Ernst Waldemar Jungner, Kneippbad, Schwed. 10/7. 1906.
- 21f. A. 13561. Metallglühfäden, Verfahren zum Glühen von — in reduzierender oder indifferenten Atmosphäre. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 6/9. 1906.
- 21f. M. 31769. Glühampen, Verfahren zur Herstellung von — mit in Quecksilberdampf oder anderen Metaldämpfen und in einem indifferenten Gase glühenden Glühfäden. Wolfgang Modrow, Eltville a. Rh. 5/3. 1907.
- 21h. E. 37745. Schmelzofen, Elektrischer — mit zwischen verschlebbaren Wandungsteilen eingeführten, verstellbaren Elektroden. Herman Lewis Hartenstein, Constantine, Meh., V. St. A. 30/4. 1906.
- 22a. C. 15092. o-Oxymonoozofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 12/11. 1906.
- 22a. F. 22110. Polyazofarbstoffe, Verfahren zur

Klasse:

- Darstellung von schwarzen —; Zus. s. Anm. F. 21471. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/8. 1906.
- 22a. L. 22704. Azofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von die Carboxylgruppe enthaltenden —. Dr. Martin Lange, Frankfurt a. M. 18/8. 1906.
- 22g. B. 45287. Farbenbindemittel, Verfahren zur Herstellung eines — aus Isländisch Moos. Hermann Bruhn u. Carl Timpke, Hamburg. 25/1. 1907.
- 28o. Seb. 27127. Türkischrotfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat.-Anm. Seb. 26852. Dr. A. Schmitz, Heerdt a. Rh. 7/2. 1907.
- 30h. F. 21981. Antistreptokokken-Serum, Verfahren zur Herstellung eines —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/7. 1906.
- 42h. R. 22577. Colorimeter, bei dem eine gefärbte Flüssigkeitssäule mit veränderlicher Höhe als Vergleichsobjekt dient. Jan Secepanik, Tarnow, Galizien. 4/4. 1906.
- 50e. M. 30678. Gold- und Silberstaub, Verfahren und Vorrichtung zum Niederschlagen und Gewinnen des bei der Verarbeitung von Edelmetall entstehenden —. Fa. Carl Moudon, Pforzheim. 27/9. 1906.
- 55o. G. 21549. Superoxyde, Verfahren zum Bleichen von Papierstoff mit —. Albert Gagedois, Don bei Lille, Frankr. 28/6. 1905.
- 75o. B. 45747. Vergolden oder Versilbern, Verfahren zum — von Oberflächen. Gustav Adolf Bauer, Erlangen. 7/8. 1907.
- 78b. S. 23665. Zündmasse, Verfahren zur Herstellung einer — für an beliebiger Reibfläche entzündliche hygienische Streichhölzer. Società Anonima Fabbrica Rinnite di Fiammiferi, Mailand. 14/11. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
 (Fernsprecher Amt VI 2819)
 und in Wien IX, Moerlgasse 5 (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

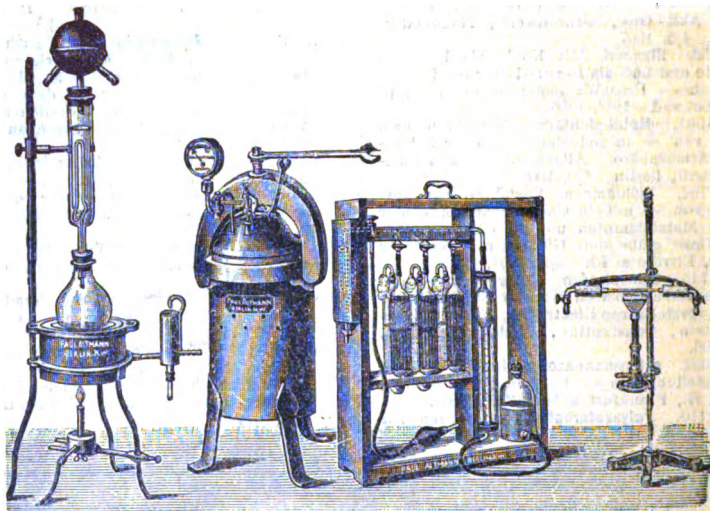
43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele)
 und 6 Facsimileblättern. 1893.

= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Paul Altmann

*Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.
Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.*



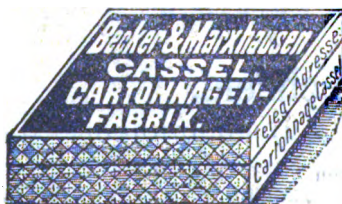
[150]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Achtung für Chemiker!

[193]

Friedrichstr. 131d, Ecke Karlstr., eingerichtetes Laboratorium, worin lange Jahre bakteriolog. Untersuch. und Vorlesungen betrieben, ist umständehalber z. 1. Oktober cr. anderweitig zu vermietet. Näheres b. Wirt das Vorderhaus 2 Tr.



[145]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:
Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomalae und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

Ideen, Erfindungen und Patente kauft

Chiffre K. B. 77 Rud. Mosse, Frankfurt a. M. [188]

Braunstein bis 95%, Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke,

Arnstadt i. Th. [134]

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvert. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEÜSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. BOTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (8. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Philip (J. Ch.), Einfluß von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf die Löslichkeit von wenig löslichen Gasen in W. 277.
Lehmann (O.), Flüssige Krystalle u. mechan. Technologie 277.
Puccianti (L.), Viscosität an flüssigen Krystallen 277.
Guyot (J.), Nernstsche Theorie u. Flüssigkeitsketten mit ident. Endpunkten 278. — Nernstsche Theorie u. Messung der Potentialdifferenzen an der Berührungsoberfläche zweier Elektrolytsgg. 278.
Luther (R.), Best. von Potentialen mit unangreifbaren Elektroden 278.
Bequerel (J.), Veränderungen der Absorptionsbanden von Krystallen; Gesetzmäßigkeit, mit der sich die Verzögerung der Bewegung absorbierender Elektronen mit der Temperatur ändert 279.
de Gramont (A.), Grenzstrahlen oder Linien großer Empfindlichkeit in den Dissoziationspektren der Metalle 279.

- Macchia (P.), Therm. Leitvermögen bei tiefen Temp. 280.
Nacken (R.), Verlauf der Erstarrungskurve eines binären Systems an einer Stelle, die dem Auftreten einer Verb. entspricht 280.
Tsakalotos (D. E.), Anwendung der Troutonschen Regel zur Berechnung der mol. Siedepunkterhöhung 280.

Anorganische Chemie.

- Price (Th. S.), Erniedrigung des Gefrierpunktes von was. Lsgg. von H_2O_2 durch Kaliumpersulfat etc. 281.
Magri (G.), Flüssiger H_2S als Lösungsmittel 281.
Luther (R.), Dissoziation der Schwefelsäure und Arsensäure 282.
Le Blanc (M.) und Nüranen (W.), Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme 282.
Stock (A.) u. Grüneberg (H.), Phosphorstickstoff 282.

Quartaroli (A.), Chem. Gleichgewicht mehrerer Basen, die gleichzeitig mit Phosphorsäure in Berührung sind 283.
 Niccolai (G.), Elektr. Widerstand der Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temp. 283.
 Joannis (A.), Kalium- u. Natriumammonium 284.
 Dawson (H. M.) u. Jackson (C. G.), Volumänderungen bei Umwandlungen im System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 284.
 Derome (E.), Dissoziation der Lithiumsilicate 284.
 Bruninghaus (L.), Phosphorescenz Mn-haltiger Ca-Verbb. 285.
 Houdard (M.), Doppelverbb. des Al_2S_3 mit den Sulfiden des Cr, Ni, Co u. Mg 285.
 Meerburg (P. A.), Hydrogel von Cr_2O_3 , CrO_3 285.
 Meyer (R. J.) u. Anschütz (A.), Thorium-C-Mischungen 285.
 Werner (A.) und Fröhlich (A.), Stereoisomere Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze 286.
 Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Chem. Wrkgg. der Radiumstrahlen 287.
 Hofmann (K. A.), Wölfl (V.), und Ebert (G.), Radioakt. Pb und die Grignardsche Rk. als analyt. Hilfsmittel 287.
 Bellucci (I.) u. Parravano (N.), Kolloidale Bleisäure 288.

Organische Chemie.

Nasini (R.), Opt. Wirkungen von ungesätt. Atomgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft 288.
 Oddo (G.), Mesohydrie 289.
 Meunier (J.), Explosive Gemische von Luft und Ae. 289.
 Senderens (J. B.), Katalyt. Dehydratation der Alkohole durch amorphen P u. Phosphate 289.
 Windaus (A.), Cholesterin 290.
 Paternò (E.) und Spallino (R.), Konstit. des Dioxyäthylens 290.
 Kling (A.) und Roy (P.), Einw. von Mg-Amalgam auf Aldehyde 290.
 Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Direkte Hydrierung der aliph. Diketone 291.
 Crocker (J. C.), Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Amide 291.
 Blaise (E.) u. Bagard (P.), Stereoisomerie in der Gruppe der ungesättigten α,β -acycl. SS. 292.
 Liehty (D. M.), Chem. Kinetik der Zers. von Oxalsäure in konz. H_2SO_4 293.
 Lord (R. C.), Kobaltdoppelmalonate 294.
 Wohl (A.), Oxyfumar- und Oxymaleinsäure 295.
 Wohl (A.) u. Lips (C. H.), Oxaleinsäure 297.
 Wohl (A.) u. Freund (W.), Anhydrid und Anil der Oxymaleinsäure 298.
 Wohl (A.) u. Claussner (P.), Oxymalein- und Oxyfumar-säure 299.
 Wohl (A.) u. Lips (L. H.), Amide der Brenztraubensäure 299.

Ladenburg (A.) u. Fischl (L.), Partielle Racemie 300.
 Mayer (W.) u. Tollens (B.), Fucose 301. — Best. der Fucose und der Methylpentosane 301. 302.
 Delépine (M.), Thioisulfocarbamate der Metalle; Darst. der Sulfocarbimide der Fettreihe 302.
 Hoebel (O.) u. Behrend (R.), Alkylderivate des Methyluracils 303.
 Offe (G.) u. Behrend (R.), Oxydat. von Uracilderivv. 305.
 Borsche (W.) u. Lange (W.), S-haltige, allycl. Verbb. 305.
 Kauffmann (H.), Fluorescenz und Auxochromtheorie 306. — Teilbarkeit der Valenz 307.
 Kauffmann (H.) u. Burr (K.), Derivv. des Hydrochinondimethyläthers 309. — 2,5,2',5'-Tetramethoxyäthylben 310.
 Guyot (A.), Kondensationsprodd. des Oxal-säureäthylesters mit Dimethylanilin in Ggw. v. AlCl_3 310.
 Acree (S. F.) u. Johnson (J. M.), Umlagerung von Acylhalogenaminobenzolderivv. in Halogenacetanilinderivv. 311.
 Ramberg (L.), Pt-Verbb. von Phenylisonitril und Benzonitril 311.
 Bresler (H. W.), Friedemann (W. H.) u. Mai (J.), Diazoxime 312.
 Dimroth (O.), Phenyltriazene (Diazobenzolamid) 313.
 Dimroth (O.), Eble (M.) u. Gruhl (W.), Tautomerie der Diazoaminoverbb. 315.
 Dimroth (O.) u. Mersbacher (S.), Synthese von Tetrazolen aus Diazobenzolimid 318.
 Dimroth (O.), Verhalten von Diazo-Verbb. gegen keto-enol-Desmotrope 319.
 Dimroth (O.) u. v. Schmaedel (W.), Sulfierung bei Ggw. v. Hg 320.
 Ladenburg (A.), Chemie des Si 321.
 Acree (S. F.), Semicarbaziderivv. der Propion-, Benzoe- u. Benzolsulfosäure 322.
 Auwers (K.), Jeschek (F.), Markovits (Th.), Boever (C.) u. Schröter (O.), Synthese von Phenolalkoholen 323.
 Law (H. D.), Elektrolyt. Reduktion 325.
 Sachs (Franz), Herold (V.) u. Aleleben (P.), Triketone 325.
 Oechsner de Coninck, p-oxybenzoesäures Ca 327.
 Braun (A.) u. Tscherniac (J.), Einw. von Acetanhydrid auf Phthalimid 327.
 Borsche (W.), 4-Methyl-6-oxycumarin und β -Chinoylerotonsäure 328.
 Schroeter (G.) u. Eisleb (O.), Dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure 329.
 Gabriel (S.), Synthetisch verwertbare Derivate des Glycins und seiner Homologen 330.
 Straus (F.) u. Caspari (F.), Dicinnamylchlorcarbinole 330.
 Darzens (G.), Glycid-synthese der hydroaromat. Ketone 332.
 Rabe (P.), Isomere Formen des 3-Methylcyclohexenons 332.

Klages (A.), Menthatriene; Ermittlung der Konstit. auf opt. Wege 333.
 Aschan (O.), Zwei neue Terpene 335.
 Schmidlin (J.), Konstit. des Triphenylmethyls 336.
 Kehrman (F.) u. Wentsel (F.), Tautomerie in der Triphenylmethanreihe 338.
 Meyer (H.), Phenolphthaleinfrage 338.
 Popoviel (J.), o-(2,3'-Dinitrobenzoin 338.
 Bilts (H.) u. Edlefsen (H.), Diphenylimidazol und Diphenyl- μ -chlorimidazol 339.
 Freund (M.) u. Mayer (F.), Homologe des Berberins und Canadins 340.

Physiologische Chemie.

Bradley (C. E.), V. von Cumarin in Achlys triphylla 342.
 Perkin (A. G.), Indigoliefernde Pflanze 342.
 Carles (P.), Fluor in den Schalen der nicht-marinen Mollusken 342.
 Wohlgmuth (J.), Komplexes Hämolyisin im Pankreassaft des Menschen; Darst. des Lecithids 343.
 Langstein (L.) und Neuberg (C.), Harn von Kälbern in den ersten Lebenstagen 343.
 Neuberg (C.) und Reicher (C.), Lipolyse, Agglutination und Hämolyse 343.
 Otolski (S. W.), Lecithin des Knochenmarkes 343.
 Glikin (W.), Lecithingehalt des Knochenmarks bei Tieren und beim Menschen 343.
 Kyes (P.), Lecithide des Schlangengiftes 344.
 Morgenroth (J.) und Carpi (U.), Toxolecithide 344.
 Tissot (J.), Ergebnisse bei vollständiger Erfüllung der physiolog. Bedingungen, welchen die Respirationssapp. in nicht respirablen Atmosphären genügen müssen 344.
 Ustjansew (W.), Physiologie des Blinddarms bei Pflansenfressern 345.
 Mouneyrat (A.), Einfluß der schnellen Luftverdrängung im Automobil auf den Stoffwechsel 345.
 Kowalewski (K.) und Markewicz (M.), Schicksal des NH_3 im Organismus des Hundes bei intravenöser Injektion von kohlensaurem Ammoniak 345.
 Szalasikin (S.) und Kowalewski (K.), Schicksal des Phenylharnstoffs und der Oxalanisäure im Organismus des Hundes 345.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Zoffmann (A.), Qualität der Margarine und ihre Mikroorganismen 345.
 Seifert (W.), Entstehung der höheren einwert. Alkohole u. die Säureabnahme im Wein 346.
 Trummer (J.), Veränderungen der Weine beim Aufbewahren in Metallgefäßen 346.
 Lobeck (O.), Wermutweine 347.
 Fischer (K.) u. Gruenert (O.), Zwiebackeßpräparate 347.
 Williams (K. I.), Zus. gekochter vegetabil. Nahrungsmittel 348.
 Avery (S.), Chemie des Bleichens von Mehl 349.

Beythien (A.) und Atenstädt (P.), Veränderungen der Eierteilwaren bei längerer Aufbewahrung und ihr Einfluß auf die Ermittlung des Eigehalten 349.
 Kráizan (R.), Unters. gelagerter Himbeersäfte 350.

Medizinische Chemie.

Coblentz (V.), Campher in Pharmazie und Medizin 350.
 Desmoulières (A.) u. Chatin (A.), Wrkg. S-haltiger Wasser auf die Quecksilberkur 350.
 Bloch (B.), Herkunft der Harnsäure im Blute bei Gicht 351.
 Genken (A. Th.), Gegenseit. Verhalten der Ehrlichschen Diazoreaktion, der Bakteriämie und der Widalschen Rk. bei Unterleibstypus 351.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeut. Spezialitäten 351.
 Brissemoret (A.), Farbenrk. der Tannolde 352.

Mineralogische und geologische Chemie.

Sullivan (E. C.), Wechselwrkg. zwischen Mineralien und wss. Legg. 353.
 Kretschmer (F.), Mineralien, Eisenerze und Kontaktgebilde auf dem Schalteinszuge Sternberg-Bennisch 353.
 Gourdon (E.), Alkalimikrogranit 354.
 Howard (K. S.), Elmcreek-Aerolith 354.

Analytische Chemie.

Cushman (A. S.) u. Hubbard (P.), Verteilung feiner Pulver durch Luft 354.
 Bilts (W.), Nachweis von Feuchtigkeitspuren 355.
 Sims (W. E.), Maßanalyt. Best. freier SS. bei Ggw. v. Cu- u. anderen Metallsalzen 355.
 Beckmann (H.), Antimonbest. im Hartblei 356.
 Aron (H.), Best. des Ca in organ. Substanzen 356.
 Lutz (O.), Neue Eisenreaktion 357.
 Dougherty (G. T.), Schnelle Best. des Ni in Stahl 357.
 Robertson (P. W.), Maßanalyt. Best. des Hg 358.
 Cobb (J. W.), Prüfung glasierter Tonwaren 358.
 Parry (E. J.) und Bennett (C. T.), Verfälschung von Sandelholzöl 358.
 Paolini (V.), Best. von Thiophen 358.
 Cook (F. C.) u. Trescott (T. C.), Tanninsalzmethode zur Trennung von Proteosen und Peptonen 359.
 Utz (F.), Laysche Rk. zur Unterscheidung zwischen Naturhonig und Kunsthonig 359.
 Baier (E.) u. Neumann (P.), Beurteilung von Himbeermarmeladen 360.
 Bözsényi (I.), Best. der Kartoffel im Brot 360.

de Koningh (L.), Best. der flüchtigen Fett-
säuren in Butter 361.

Utz (F.), Spes. Gew. des Leinöls 361.

Buchner (G.), Verhalten des Bienenwachses
zu Ae. 362.

Härtel (F.), Beurteilung von gemahlenem
schwarzen Pfeffer 362.

Technische Chemie.

Reyschlag (F.) u. Michael (R.), Grund-
wasserverhältnisse v. Brean 363.

Claude (G.), Zwei Arten von Entspannung
bei der Verflüchtung von Luft 363.

Vogel von Falkenstein (K.), Gleichge-
wicht des Deaconprozesses 363.

Mellor (J. W.), Veränderungen beim Brennen
von Töpferware etc. 363.

Stolzsenwald (G.), Zugutmachung von sink-
haltigem Gut mit Zinkhüttenrückständen
364.

Parsons (C. L.), Fullers Erde und deren
Anwendung zum Bleichen von Ölen 364.

Parr (S. W.), Nutsbarer Wasserstoff der Kohle
364.

Bailey (H. J.), B. von blauem Salz etc.
364.

Threlfall (R.), Messung und Unters. von
Generatorgas 364.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik,
Darst. von Acetylverb. aus Cellulose oder
mercerisierter Cellulose 365*. — Darst. v.
Acetylverb. aus Cellulose, mercerisierter
Cellulose oder aus Hydrocellulose 365*.

Chemische Fabrik von Heyden, Darst.
von Antimonlactatdoppelsalzen 366*.

Claessen (C.), Darst. von Tetranitromethan
366*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabri-
kation, Darst. von Tertiärbutylxylol und
von Tertiärbutyltoluol 366*.

Clayton Aniline Co. limited, The,
Darst. von Aminoxyzynaphthacenchinon 367*.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm.
E. Schering), Darst. eines Kondensations-
prod. aus Formaldehyd und Holsteer 367*.

Lange (M.) u. Sorger (C.), Darst. eines
Kondensationsprod. aus Salicylsäure und
den Glycerindichlorhydrinen, bezw. Epi-
chlorhydrin 368*.

Bibliographie 368.

Namenregister.

Acree, S. F. 311. 322.

Akt.-Ges. für Anilin-
Fabrikation 366.

Alsleben, P. 327.

Anschütz, A. 285.

Aron, H. 356.

Aschan, O. 335.

Atenstädt, P. 349.

Auwers, K. 323.

Avery, S. 349.

Badische Anilin- &
Soda-Fabrik 365.

Ragard, P. 292.

Baier, E. 360.

Bailey, H. J. 364.

Beckmann, H. 356.

Becquerel, J. 279.

Behrend, R. 303. 305.

Bellucci, I. 288.

Bennett, C. T. 358.

Beyschlag, F. 363.

Beythien, A. 349.

Biltz, H. 339.

Biltz, W. 355.

Blaise, E. 292.

Bloch, B. 351.

Borsche, W. 305. 328.

Bradley, C. E. 342.

Braun, A. 327.

Bresler, H. W. 312.

Brasemoret, A. 352.

Bruninghaus, L. 285.

Buchner, G. 362.

Burr, K. 309. 310.

Carles, P. 341.

Carpi, U. 344.

Caspari, F. 330.

Chatin, A. 350.

Chemische Fabrik auf
Aktien (vorm. E.

Schering) 367.
Chemische Fabrik von

Heyden 366.

Claessen, C. 366.

Claude, G. 363.

Claussner, P. 295. 299.

Cobb, J. W. 358.

Coblentz, V. 350.

Cook, F. C. 359.

Crocker, J. C. 291.

Cushman, A. S. 354.

Darzens, G. 332.

Dawson, H. M. 284.

Delépine, M. 302.

Dermome, E. 284.

Desmoulières, A. 350.

Dimroth, O. 313. 315.

318. 319. 320.

Dougherty, G. T. 357.

Ebert, G. 288.

Eble, M. 315.

Edlefsen, H. 339.

Ehrenstein 332.

Eisleb, O. 329.

Fischer, K. 347.

Fischl, L. 300.

Freund, M. 340.

Freund, W. 295. 298.

Friedemann, W. H.
312.

Fröhlich, A. 286.

Gabriel, S. 330.

Genken, A. Th. 351.

Glikin, W. 343.

Gourdon, E. 354.

de Gramont, A. 279.

Grüneberg, H. 282.

Gruenert, O. 347.

Grühl, W. 315.

Guyot, A. 310.

Guyot, J. 278.

Härtel, F. 362.

Herold, V. 325.

Hoebel, O. 303.

Hofmann, K. A. 287.

Houdard, M. 285.

Howard, K. S. 344.

Hubbard, P. 354.

Jackson, C. G. 284.

Jescheck, F. 324.

Joannia, A. 284.

Johnson, J. M. 311.

Jorissen, W. P. 287.

Kauffmann, H. 306.

307. 309. 310.

Kehrmann, F. 338.

Klages, A. 333.

Kling, A. 290.

de Koningh, L. 361.
Kowalewski, K. 345.

Kretschmer, F. 353.

Kržižan, R. 350.

Krys, P. 344.

Ladenburg, A. 300
321.

Lange, M. 368.

Lange, W. 305.

Langstein, L. 343.

Law, H. D. 325.

Le Blanc, M. 282.

Lehmann, O. 277.

Liehty, D. M. 293.

Lips, C. H. 295. 297.
299.

Lobeck, O. 347.

Lord, R. C. 294.

Luther, R. 278. 282.

Lutz, O. 357.

Macchia, F. 280.

Magri, G. 281.

- Mai, J. 312.
 Mailhe, A. 291.
 Markewicz, M. 345.
 Markovita, Th. 324.
 Mayer, F. 340.
 Mayer, W. 301. 302.
 Meerburg, P. A. 285.
 Mellor, J. W. 363.
 Merzbacher, S. 318.
 Meunier, J. 289.
 Meyer, H. 338.
 Meyer, R. J. 285.
 Michael, B. 363.
 Morgenroth, J. 344.
 Mouneyrat, A. 345.
 Naeken, R. 280.
 Nasini, R. 288.
 Neuberg, C. 343.
 Neumann, P. 360.
 Niccolai, G. 283.
 Nüranen, W. 282.
 Oddo, G. 289.
 Oechauer de Coninck 327.
 Offe, G. 305.
 Otolaki, S. W. 343.
 Paolini, V. 358.
 Parr, S. W. 364.
 Parravano, N. 288.
 Parry, E. J. 358.
 Parsons, C. L. 364.
 Paternò, E. 290.
 Perkin, A. G. 342.
 Philip, J. Ch. 277.
 Popovid, J. 338.
 Price, Th. S. 281.
 Puccianti, L. 277.
 Quartaroli, A. 283.
 Rabe, P. 332.
 Ramberg, L. 311.
 Reicher, C. 343.
 Ringer, W. E. 287.
 Robertson, P. W. 358.
 Roever, C. 324.
 Rössényi, I. 360.
 Roy, P. 290.
 Sabatier, P. 291.
 Sachs, F. 325.
 v. Schmaedel, W. 320.
 Schmidlin, J. 336.
 Schroeter, G. 329.
 Schröter, O. 324.
 Seifert, W. 346.
 Senderens, J. B. 289.
 Sims, W. E. 355.
 Sorger, C. 368.
 Spallino, B. 290.
 Szalaskin, S. 345.
 Stock, A. 282.
 Stolzenwald, G. 364.
 Straus, F. 330.
 Sullivan, E. C. 353.
 The Clayton Aniline Co. limited 367.
 Threlfall, R. 364.
 Tissot, J. 345.
 Tollens, B. 301. 302.
 Trescott, T. C. 359.
 Trummer, J. 346.
 Tsakalotos, D. E. 280.
 Tscherniac, J. 327.
 Utjanzew, W. 345.
 Utz, F. 359. 361.
 Vogel v. Falkenstein, K. 363.
 Wentzel, F. 338.
 Werner, A. 286.
 Williams, K. I. 348.
 Windaus, A. 290.
 Wöhl, V. 287.
 Wohl, A. 295. 297. 298. 299.
 Wohlgemuth, J. 343.
 Zoffmann, A. 345.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

11. Juli 1907.

- 6b. J. 9287. Gärkräftprüfer. Dr. Fritz Jüß, Berlin. 30/7. 1906.
 12a. St. 11697. Extraktion, Verfahren zur — von Materialien aller Art mit flüchtigen Lösungsmitteln. Dr. Wilhelm Stadler, Hamburg. 8/11. 1906.
 121. F. 22556. Hydrosulfite, Verfahren zur Darstellung haltbarer, wasserfreier —. Zus. z. Pat. 171991. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/11. 1906.
 121. Sch. 27497. Chlorcalcium, Verfahren zur Verarbeitung von — auf Salzsäure und Fluorcalcium. G. Schollmeyer, Cöthen, Anh. 8/4. 1907.
 12a. C. 15061. Citralhydrat, Verfahren zur Isolierung eines Isomeren des — aus dem durch Hydratisierung des labilen dihydrosulfonsäuren Verbindung des Citrals mit sauren Mitteln und Infreihsetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehydgemische. Pierre Coulin, Genf. 5/11. 1906.
 12a. M. 50608. Carbonsäurehalogenalkylester, Verfahren zur Darstellung von — durch Umsetzung der Salze von Carbonsäuren mit Dihalogeniden. Fa. E. Merck, Darmstadt. 15/9. 1906.
 12a. B. 24264. Santalöl, Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus — oder Santalöl. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 23/8. 1907.
 12a. W. 26906. Camphen, Verfahren zur Darstellung von — aus Pineschlorhydrat durch Erhitzen mit tertiären Basen. Dr. Charles Weismann, Manchester, u. The Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton. 7/9. 1906.
 12p. K. 82452. Anthroxansäure, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 10/7. 1906.
 16. R. 29212. Düngemittel, Verfahren zur Herstellung von — mit Hilfe von Luftstickstoff. Dr. L. Both, Canth b. Breslau. 13/10. 1903.
 18b. C. 14907. Eisen- oder Stahlegierung, Selbsthärtende —. James Churchward, New York. 24.8. 1906.
 18b. T. 10334. Eisen, Verfahren zur Gewinnung von — im Herdofen durch Reduktion von

Klasse:

- flüssigen, auf einem gleichfalls flüssigem Eisenbade schwimmenden Erzen. Otto Thiel, Landstuhl, Rheinpfl. 2/5. 1906.
 21f. D. 17286. Leuchtkörper, Verfahren zur Herstellung von — aus Wolfram für elektrische Glühlampen. Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auerergesellschaft), Berlin. 11/7. 1906.
 21f. W. 26588. Wolframröhren, Verfahren zur Entkohlung von kohle- bzw. karbidhaltigen —. Wolfram-Lampen A.-G., Augsburg. 31/10. 1906.
 22d. C. 10502. Schwefelfarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines violetten —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 29/1. 1902.
 23b. K. 88011. Asphalt, Verfahren zur Abscheidung von — und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen u. Mineralölrückständen. Dr. Curt Koettnitz, Deuben, Bez. Dresden. 12/10. 1906.
 23a. A. 14267. Graphit, Verfahren zur Überführung von fettigem — in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form. Edward Goodrich Acheson, Stamford. 8/4. 1907.
 301. T. 11690. Sterilisationsapparat. Dr. Joakim Tranjan, Plewna, Bulgarien. 12/11. 1906.
 40a. G. 21707. Metalle, Verfahren zur Gewinnung von — in hocherhitztem flüssigen Zustande unter Bildung leicht flüssiger Schlacke aus Metallsauerstoff, Metallschwefel- oder Metallhalogenverbindungen oder Gemengen dieser Stoffe mit Reduktionsstoff nach Art des Aluminiumthermits. Fa. Th. Goldschmidt, Essen a. Ruhr. 9/8. 1906.
 50b. A. 18918. Ton, Verfahren zur Behandlung von — mit Alkalien. Louis Auclair, la Motte St. Jean par Digoin, Frankr. 29/12. 1906.

15. Juli 1907.

- 8a. G. 23714. Hydrosulfidpräparate, Verfahren zur Darstellung haltbarer —; Zus. z. Anm. G. 23702. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 4/10. 1906.
 121. G. 23120. Schwefelsäure, Vorrichtung zum Konzentrieren von — durch Einwirkenlassen heißer Gase auf zerstäubte Schwefelsäure. Antonio Gaillard, Barcelona, Spanien. 26/5. 1906.

Klasse:

- 18a. N. 8476. Felsenz, Verfahren zur Brickettierung von — und dergleichen durch Erzeugung von kittenden Oxyden. Adalbert Nath, Dresden-A. 80/6. 1906.
- 21b. W. 26747. Nickelverbindung, Verfahren zur Herstellung der in der Nickelelektrode gemäß Patent 159893 enthaltenen wirksamen —. Zus. z. Pat. 159893. Dr. Max Roloff und Harry Wehrh, Hagen i. W. 23/11. 1906.
- 21f. G. 24824. Glühfäden, Verfahren zur Herstellung von kohlefreien — aus Wolfram, Molybdän, Chrom, Zirkon, Vanadin, Tantal, Niob und Uran. Glühlampenwerk Anker, G. m. b. H., Berlin. 80/4. 1907.
- 21g. B. 42800. Stromunterbrecher, Elektrolytischer —. Hermann Besser u. Israel Cobo, New York. 10/4. 1906.
- 21g. Sch. 26914. Röntgenstrahlen, Prüfzelle sur

Klasse:

- Bestimmung der Intensität der —. Dr. Gottwald Schwarz, Wien. 7/1. 1907.
- 22b. B. 44468. Köpferfarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/10. 1906.
- 22i. S. 22113. Schwefelzinn, Verfahren zur Herstellung von —. Wladimir Sadikoff, St. Petersburg. 8/1. 1906.
- 26d. F. 21031. Schwefelwasserstoff, Verfahren zur Auswaschung von — aus Gasen unter Wiedergewinnung des Waschmittels. Walther Feld, Zehlendorf. 14/12. 1906.
- 26d. T. 10968. Rhodansalzlösungen, Verfahren zur Gewinnung konzentrierter — aus Leuchtgas. Dr. Joseph Tscherniac, London. 24/1. 1906.
- 42l. St. 11438. Chemische Untersuchung, Verfahren zur selbsttätigen —. L. & C. Steinmüller, Gummersbach. 80/7. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
 (Fernsprecher Amt VI 2819)
 und in Wien IX, Hoerlgaasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von
Prof. W. Staedel.

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden,
 soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist
 von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von A. Mitscherlich.

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 4.

24. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Charles Philip, *Einfluß von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf die Löslichkeit von wenig löslichen Gasen in Wasser. Die Frage der Hydrate in Lösungen.* Übt ein gelöster Stoff auf die Löslichkeit eines Gases keinen Einfluß aus, so muß die von einem g Lösungsmittel absorbierte Gasmenge unabhängig von der Natur und Konzentration der Lsg. ein. Tritt dagegen Hydratation ein, so kann man annehmen, daß das zu Hydraten gebundene Lösungsmittel nichts mehr absorbieren kann, und kann dann aus der Löslichkeiterniedrigung den Betrag der Molekularhydratation berechnen. So ergibt sich aus den Messungen von KNOFF über die Löslichkeit von Wasserstoff in Lsgg. von Chloralhydrat, daß dieses nicht hydratisiert ist (Ztschr. f. physik. Ch. 48. 97; C. 1904. I. 1638). Dagegen tritt ebenfalls nach Vers. von KNOFF Hydratation ein in den Lsgg. von KCl, NaCl, BaCl₂ und Rohrzucker (STEINER, Ann. der Physik [3] 52. 275; C. 94. II. 97). Es berechnet sich die durchschnittliche Molekularhydratation zu:

Konz.	für KCl	für NaCl	für BaCl ₂
n.	11,9	14,5	26,2
2-n.	12,3	14,8	25,6
4-n.	17,4	16,3	29,8.

Diese Zahlen stehen mit den Resultaten anderer Forscher, z. B. den Gefrierpunktmessungen von JONES u. GETMAN (Amer. Chem. Journ. 32. 308; C. 1904. I. 1445) in guter Übereinstimmung. (Proceedings Chem. Soc. 23. 85. [21/3.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 711—17. April. Royal College of Science, South Kensington.)

SACKUR.

O. Lehmann, *Flüssige Krystalle und mechanische Technologie.* Sobald beim Pressen von mkr. Krystallen das „Fließen“, die plastische und bleibende Deformation, beginnt, kann man das Material infolge der Homöotropie nicht mehr als isotrop betrachten. Preßt man z. B. Pb in einem Prägestock, so wird die M. in der Nähe des Stempels wie eine viel weichere Substanz in die Höhe gequetscht. Treten infolge des Druckes Umwandlungen ein, so komplizieren sich die Erscheinungen. (Physikal. Ztschr. 8. 388—91. 1/8. [11/4.*] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Luigi Puocianti, *Messungen der Viscosität an Lehmannschen flüssigen Krystallen.* SCHENCK hat 1893 die Viscosität des *p*-Asoxyanisols in seinen beiden fl. Zuständen gemessen und beim Umwandlungspunkt eine deutliche und starke Zunahme gefunden; seine Messungen an *Cholesterylbenzoat* sind weniger sicher. Der Vf. verwendet ein Viscosimeter von der Art einer Geißleröhre, das mit W. von 0° geeicht ist ($\eta_{\text{H}_2\text{O } 0^\circ} = 100$). Für die trübe Fl. unter 177° findet der Vf. 430—450, für die klare bei 178—179° 480—490. Für das *p*-Asoxyanisol ist der Sprung größer: von 130—140 für die krystallinische Fl. bei 123—134° auf ca. 170

für die klare Fl. bei 135—137°, relativ noch größer ist das Anwachsen für das *p*-Asorphenetol: 74—82 für die krystallinische Fl. bei 150—166° und 102—135 für die klare Fl. bei 167—176°. Beim Phenetol steigt die Viscosität vor der Umwandlung mit steigender Temperatur regelmäßig an, um nach der Umwandlung mit steigender Temperatur erheblich zu fallen. Das Anwachsen der Viscosität bei der Umwandlung scheint also für alle fl. Krystalle charakteristisch zu sein. Eine Entscheidung über die Natur der fl. Krystalle gemäß den Ansichten von TAMMANN, QUINCKE oder LEHMANN läßt sich aus diesem Befunde nicht ableiten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 754—57. 5/5. Florenz. Lab. des R. Ist. di stud. sup.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Guyot, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Nernstsche Theorie und die Flüssigkeitsketten mit identischen Endpunkten.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 833; C. 1907. I. 1720.) Nachzutragen ist: Es wurden noch folgende Ketten bei 9° gemessen:

$\frac{1}{10}$ -n. Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Li_2SO_4 : EMK. —0,008 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. 0,015 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. —0,003 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. 0,016 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. Null.

Mit den berechneten Werten stimmen diese Zahlen genügend überein, wenn man die Unsicherheit der in die Formeln eingehenden Werte für die Ionenbeweglichkeiten berücksichtigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1079. 13/5°.) BRILL.

J. Guyot, *Über die Nernstsche Theorie und die Messung der Potentialdifferenzen an der Berührungsfläche zweier Elektrolytlösungen.* Behufs weiterer Prüfung der NERNST-PLANCKSchen Gleichungen für Flüssigkeitsketten mit einwertigen Kationen und gleichem mehrwertigen Anion (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 833; C. 1907. I. 1720 und das vorsteh. Ref.) mißt Vf., analog wie es NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 161) für Chloride getan hat, die EMK. von Ketten der Form:



worin die Lsgg. L_1 u. L_2 das gemeinsame Anion SO_4 enthalten. Sind L_1 und L_2 in bezug auf das SO_4 -Ion gleich konzentriert, so ist die EMK. der Flüssigkeitskette L_1/L_2 einfach gleich des EMK. der ganzen Kette. So werden die EMKK. der Flüssigkeitsketten $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ Li_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ K_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ K_2SO_4 u. $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 gemessen. Die beobachteten Werte stimmen mit den berechneten sehr gut überein, wenn für die in H_2SO_4 und den Sulfaten verschiedene SO_4 -Konzentration eine entsprechende Korrektur angebracht wird.

NEGBAUR kam für die Kette H_2SO_4 | Na_2SO_4 zu einem wesentlich anderen Resultate als der Vf. (0,0155 statt 0,0258). Auch zeigen seine Werte keine gute Übereinstimmung mit der Berechnung, wahrscheinlich weil er für diese Ketten einfach die PLANCKSche Gleichung für binäre Elektrolyte aus Ionen gleicher Valenz benutzt hat, was nicht allgemein zulässig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1035—37. [13/5°].) BRILL.

B. Luther, *Zur Technik der Bestimmung von Potentialen mit unangreifbaren Elektroden. Bemerkungen zu den Abhandlungen von Loimaranta und Aegg.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 33. 34; C. 1907. I. 686.) AEGG u. LOIMARANTA haben einen Weg angegeben, durch Benutzung eines Potentialvermittlers an und für sich un-

zugängliche Potentiale der Messung zugänglich zu machen. Die Theorie dieser Methode ist vom Vf. schon früher gegeben worden (Ztschr. f. physik. Ch. 36. 400; C. 1901. I. 811), doch ist in jedem Falle sorgfältig zu prüfen, ob die gemessene EMK. wirklich dem theoretisch vorausgesetzten Elektrodenvorgang entspricht. Als Kriterien hierfür dienen in erster Linie die Konstanz u. Reproduzierbarkeit, ferner die „Konzentrationsrichtigkeit“ der EMK. Unter der letzteren wird die theoretische Abhängigkeit von der Konzentration gemäß der NERNSTschen Formel verstanden. Die kritische Durchrechnung der Verss. LOIMARANTAS zeigt nun, daß diese Bedingungen bei ihnen nicht vollständig erfüllt sind, so daß die von ihm benutzten Potentialvermittler sich nicht als brauchbar erwiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 289—94. 7/6. [24/5.] Leipzig.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen der Absorptionsbanden von Krystallen und über die Gesetzmäßigkeit, mit der sich die Verzögerung der Bewegung absorbierender Elektronen mit der Temperatur ändert.* Vf. hat beobachtet (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 420; C. 1907. I. 1090), daß die Absorptionsbanden von Krystallen bei tiefen Temperaturen viel stärker und schärfer werden. Um die Gesetzmäßigkeit dieser Veränderung aufzuklären, wird die anomale Dispersion von Tysonit- und Xenotimkrystallen bei Zimmertemperatur, ferner bei $+60$, -80 und -180° nach einer magnetooptischen Methode bestimmt. Aus der Kurve der anomalen Dispersion in der Umgebung einer Bande läßt sich nach den Gleichungen VOIGTS (Ann. der Physik [3] 6. 346) die Verzögerung der schwingenden Bewegung der Elektronen berechnen. Es ergibt sich das interessante Resultat, daß die Verzögerung der Bewegung der Elektronen bei der Absorption des Lichtes ziemlich genau proportional ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1032—35. 13/5.)* BRILL.

A. de Gramont, *Über die Grenzstrahlen oder die Linien großer Empfindlichkeit in den Dissoziationsspektren der Metalle.* Die verschiedenen Linien eines Elementes verschwinden nach und nach, wenn der Gehalt der spektroskopisch untersuchten Substanz an diesem Element abnimmt. Die Reihenfolge, in der das geschieht, ist konstant, u. Vf. versucht zu bestimmen, welches die Grenzstrahlen eines Elementes sind, d. h. die Linien, die noch in der äußersten Verdünnung als letzte sichtbar sind. Es zeigt sich, daß dies durchaus nicht allgemein die stärksten oder charakteristischsten Linien des gewöhnlichen Spektrums sind, wohl aber sind die Grenzstrahlen in der Regel dieselben, die auch nach der Einschaltung einer starken Selbstinduktion in dem Induktionskreis bestehen bleiben, oder die sowohl im Bogen wie auch in der heißesten Region der Bunsenflamme stark sichtbar bleiben. Es scheint also, daß die Grenzstrahlen solche von verhältnismäßig niedriger Temperatur sind.

Die Alkalimetalle geben ihre Linienspektren bei niedriger Temperatur, die stärksten Linien des Flammenspektrums sind die Grenzstrahlen des Funkenspektrums. Die Grenzstrahlen oder Linien äußerster Empfindlichkeit für eine Reihe von Metallen sind: *Lithium* 4802,5 (blau); *Kalium* 4047,4, 4044,3 (violett); *Natrium* 3303,2 3302,5 (ultraviolett); *Kupfer* 3274,0, 3247,6 (ultraviolett); *Silber* 3383,0, 3280,8 (ultraviolett); *Gold* 3122,9 und 2676,0 (ultraviolett); *Magnesium* 2795,6, namentlich aber 2852,3 ist von außerordentlicher Empfindlichkeit und noch für Mengen von 1:100000 des Elementes in Mineralien etc. sichtbar. *Zink* 3345,2, 3303,0 u. 3284,4 (ultraviolett). *Calcium* 3933,8; *Strontium* 4215,7 und 4077,9. *Aluminium* 3944,2; *Thallium* 5350,7 (grün) in allen Lichtquellen, auch 3775,9 (ultraviolett); *Germanium* 3039,2, 2651,4 (ultraviolett); *Zinn* 4524,9 (blau) und besonders 3262,4 (ultraviolett); *Blei* 4058,0 (violett); dagegen verschwinden die charakteristischen indigblauen Linien

mit der Verarmung der Substanz an Blei; *Wismut* 4722,7 und besonders 3067,8; *Chrom* in allen Lichtquellen charakterisiert durch das Grenzstrahlentriplett 3605,5, 3593,6, 3578,8; *Eisen*, die Gruppe 2767,6 bis 2737,0 u. besonders 3020,8. — Wichtig ist, daß im allgemeinen die Linien äußerster Empfindlichkeit dieselben sind in Funken-, Bogen- oder Flammenspektren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1101 bis 1104. 21/5.*)

BRILL.

Pietro Macchia, *Weitere Untersuchungen über das thermische Leitvermögen bei tiefen Temperaturen* (cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 620; C. 1907. I. 607). Das untere Ende des Pb-Stabes hat in den ersten Vers. -100° , das obere Zimmertemperatur. Das Verhältnis der inneren Wärmeleitvermögen bei -35 bis $+12^{\circ}$ und bei $+16$ bis $+70^{\circ}$ wird zu 1,158 gefunden. Für die Temperaturintervalle -35 bis $+12^{\circ}$ und $+60$ bis $+100^{\circ}$ ist das Verhältnis 1,177. Um bei noch tieferen Temperaturen messen zu können, schlägt der Vf. einen anderen Weg ein. Es wird direkt das Temperaturgefälle und die in der Zeiteinheit transportierte Wärmemenge gemessen. Der in einem Dewargefäß stehende Pb-Zylinder wird unten elektrisch geheizt und die Temperaturdifferenz an zwei Stellen thermoelektrisch gemessen. Die obere Fläche wird dabei durch Eis oder eine Fl. auf konstanter Temperatur gehalten. Die Fehlerquellen der Methode sind sehr gering. Das Wärmeleitvermögen des Pb wird zwischen 4 und 45° zu 0,0825, bei -183° zu 0,108 gefunden. Das Verhältnis der Leitvermögen für Wärme und Elektrizität nimmt mit fallender Temperatur stark ab, es ist der absoluten Temperatur angenähert proportional. Die Proportionalitätskonstante, die der Vf. findet, stimmt mit den von anderen Forschern angegebenen ziemlich gut überein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 5] 16. I. 507—17. 7/4. Pisa. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nacken, *Über den Verlauf der Erstarrungskurve eines binären Systems an einer Stelle, die dem Auftreten einer Verbindung entspricht*. ROOZEBOOM folgte theoretisch, daß bei Systemen, in denen die feste Phase mit den Komponenten nicht mischbar ist, eine Diskontinuität der Dampfdruck- und Erstarrungskurve nicht vorliegen könne, und OSTWALD fand die Erstarrungskurve auch kontinuierlich, wenn die Verb. mit den Komponenten mischbar ist. Vf. konstatierte dagegen (N. Jahrb. f. Mineral. B. 24) auf der Erstarrungskurve des Systems Li_2SO_4 — Na_2SO_4 und auf der Umwandlungskurve des Systems Na_2SO_4 — K_2SO_4 einen die B. der Verb. $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ u. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ anzeigenden Knick, dessen Temperatur die Schmelztemperatur des Doppelsalzes ist. Ähnliche Knickpunkte beobachteten VOGEL u. PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 319. 333. 347; C. 1906. I. 1148. 1149. 1227) bei Au- u. bei Ag-Legierungen, so daß eine Prüfung der von ROOZEBOOM u. VON STORTENBEKER (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 463; 10. 194) angeführten Beweise notwendig erscheint. Vf. führt dieselbe an dem System CaCl_2 — H_2O durch (s. das Original) und gelangt zu dem Resultat, daß die Dampfdruckkurvenäste, welche einem System mit geringerem, resp. einem solchen mit größerem Gehalt an H_2O , als dem Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zukommt, entsprechen, im F. dieses Hydrats einen Knick bilden, der um so schärfer wird, je größer die Volumenänderung beim Schmelzen des Hydrats ist. Das Analoge gilt für die Äste der Erstarrungskurven im Temperaturkonzentrationsdiagramm. Nur wenn die Volumenänderung Null ist, erfolgt der kontinuierliche Übergang. Im allgemeinen wird sich die B. einer Verb. durch einen Knickpunkt bemerkbar machen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 329—36. 1/6. Göttingen.)

HAZARD.

D. E. Tsakalotos, *Die Anwendung der Troutonschen Regel zu der Berechnung der molekularen Siedepunkterhöhung*. BECKMANN hatte die TROUTONSche Regel

$\lambda/T = 20,6$ (worin λ die molekulare Verdampfungswärme, T , der Kp. in absoluter Zählung) mit der VAN'T HOFF'schen Formel $E = 0,02 T^3 M/\lambda$ kombiniert und so als Annäherungsformel für die Siedekonstante einer Fl. $E = 0,00096 M T$ erhalten. Nun hat aber NERNST vor kurzem gezeigt (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. I; C. 1906. II 397), daß die TROUTON'sche Regel unrichtig ist, und daß vielmehr in weitem Temperaturintervall $\lambda/T = 9,5 \log T - 0,007 T$ ist. Vereinigt man statt der TROUTON'schen diese neue NERNST'sche Regel mit der VAN'T HOFF'schen Formel, so wird die Siedekonstante $E = M T / (475 \log T - 0,35 T)$. Vf. prüft diese Gleichung an einer Reihe von Fl., von $T = 90$ bis $T = 430$ und zeigt, daß sie für E Werte liefert, die mit den experimentell ermittelten gut übereinstimmen.

Für assoziierende Fl. ist die Gleichung natürlich nicht ohne weiteres anwendbar. Da aber nach SCHIFF (LIEBIG'S ANN. 234. 338) in homologen Reihen λ/T , auch für assoziierende Fl. genügend konstant bleibt, läßt sich E zum Beispiel für die Alkohole einer homologen Reihe berechnen, wenn die Siedekonstante eines dieser Alkohole und ihre Kpp. T , bekannt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1104 bis 1106. [21/5.*])

BRILL.

Anorganische Chemie.

Thomas Slater Price, *Erniedrigung des Gefrierpunktes wässriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd durch Kaliumpersulfat und andere Verbindungen*. FRIEND hat die B. einer instabilen Verb. von H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ wahrscheinlich gemacht. (Journ. Chem. Soc. London 89. 1092; C. 1906. II 847.) Dies wurde durch Gefrierpunktbest. an gemeinsamem Legg. dieser beiden Stoffe bestätigt, da die gefundene Erniedrigung des Gemisches bedeutend kleiner war als die Summe der Erniedrigungen der einzelnen Komponenten. Ferner wurden die Gefrierpunkte von Legg. bestimmt, die neben H_2O_2 noch H_2SO_4 , K_2SO_4 und $KHSO_4$ enthielten. Die freie S. erhöht scheinbar die Molekulardepression des H_2O_2 , in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von JONES u. MURRAY (Amer. Chem. Journ. 30. 205; C. 1903. II 930), nach denen eine H_2O_2 -Lsg. ein größeres Dissoziationsvermögen besitzt als reines W. $KHSO_4$ u. H_2O_2 addieren sich unter B. von *Monopersulfat*, $KHSO_5$, (Journ. Chem. Soc. London 89. 53; C. 1906. I 316), doch konnte dieses Salz in reinem Zustande nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 75. [7/3.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 531–36. April. Chem. Departement, Municipal Techn. School, Birmingham.)

SACKUR.

G. Magri, *Untersuchungen über den flüssigen Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel*. Der Vf. hat seine Apparatur Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 171; C. 1907. I 1381 beschrieben. Die Molekulargewichtsbest. werden nach der kryoskopischen Methode mittels Thermoelementen ausgeführt.

Zuerst wird SO_2 untersucht; die Resultate stimmen mit denen von WALDEN und KENTNER-ZWER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 513; C. 1902. I 343) überein. Das Leitvermögen in der Nähe des Kp. betrug $1,74 \times 10^{-6}$. Das H_2S wird durch Synthese gewonnen. Kp. -60 bis -62° , F. -83° , D_{-60}^{20} 0,95, innere Reibung bei -60° 0,00417, DE_{-60}^{20} 10,2, Oberflächenspannung bei -60° 25,43, Leitvermögen bei -60° kleiner als 4×10^{-7} . Die dissoziierende Kraft ist nicht groß, aber sie ist deutlich vorhanden, der hohen DE . entsprechend. Lösungsvermögen besitzt der fl. H_2S hauptsächlich für die Haloide von Nichtmetallen, auch für Jod. Das Leitvermögen einer 1,1%ig. Jodlsg. bei -60° ist $1,34 \times 10^{-2}$. Welches dabei die Stromträger sind, bleibt noch zu entscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 518–25. 7/4. Pisa. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Luther, *Die Dissoziation der Schwefelsäure und Arsensäure*. DRUCKER hat berechnet (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 606; C. 1903. I. 10), daß in einer verdünnten Lsg. von H_2SO_4 keine Ionen HSO_4' sein können, MCBAIN wies jedoch nach (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 219; C. 1905. I. 1308), daß dies sehr wohl möglich ist, wenn die Ionen HSO_4' und SO_4'' die gleiche Beweglichkeit besitzen. Unter diesen Annahmen berechnet der Vf. aus einer Reihe unabhängiger Versuchsdaten (Gefrierpunkterniedrigungen, Leitfähigkeiten von Schwefelsäure und sauren Sulfaten) die

Konstante der 2. Dissoziation der Schwefelsäure: $k = \frac{H \cdot SO_4''}{HSO_4'}$ und findet befriedigende Unabhängigkeit von der Konzentration und auch von der Temperatur. Jedenfalls gilt das OSTWALDSche Gesetz besser als das RUDOLPHISCHE oder VAN'T HOFFSche. Der Zahlenwert für k ist im Mittel 0,013. Auch für die Dissoziation der

Arsensäure ergab sich befriedigende Konstanz für den Ausdruck: $\frac{H \cdot H_2AsO_4''}{H_2AsO_4} =$

0,005. Die Arsensäure verhält sich also wie eine einbasische S. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 294—97. 7/6. [26/4.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

M. Le Blanc, *Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme*. (Auszug aus der Dissertation von W. Nüßchen.) Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der Unters. von BRODE (Habilitationsschrift Karlsruhe) und bezweckt, festzustellen, ob das Massenwirkungsgesetz auch in einer Flamme, d. h. in einem Raume von konstantem Temperaturgefälle, gültig ist. Die Versuchsanordnung war ähnlich der von BRODE benutzten; die Flamme wurde mit hochgespanntem Wechselstrom erzeugt, und durch Anwendung hoher Ballastwiderstände ein ruhiges Brennen erzielt. Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurden die gebildeten Stickstoffoxyde in Schwefelsäure oder Kalilauge absorbiert. Eine einfache Überlegung zeigt, daß für einen Raum mit stationärem

Temperaturgefälle der Ausdruck: $\frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}$ nur dann konstant sein kann, wenn die

Zers. des an der heißesten Stelle gebildeten NO in der Abkühlungszone monomolekular erfolgt. Tatsächlich ergab sich eine Unabhängigkeit des obigen Ausdrucks von den Anfangskonzentrationen, so daß die Zers. des NO bei der Versuchstempe-

ratur von etwa 3000° als monomolekular anzusehen ist. Der Zahlenwert $\sqrt{\frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}}$

betrug im Mittel $96 \cdot 10^{-4}$. Durch Vergleich dieses Zahlenwertes mit den von NERNST berechneten Gleichgewichtskonzentrationen folgt, daß noch eine merkliche Zers. im Abkühlungsgebiet eingetreten ist. Dementsprechend konnte auch die Ausbeute durch Anbringung rascherer Abkühlung gesteigert werden. JELLINEK hat zwar gefunden (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 229; C. 1906. II. 89), daß die Zers. des NO bis 1700° bimolekular verläuft, doch ist es bekannt, daß die Ordnung von Gasreaktionen durch Temperaturerhöhung erniedrigt wird. Bei Verwendung von Effektkohlen (C + CaF₂), die von SIEMENS & HALSKE zur Stickstoffverbrennung empfohlen werden, wurde nur eine sehr geringe Ausbeute an Stickoxyd erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 297—301. 7/6. [30/4.]) SACKUR.

Alfred Stock und Hans Grüneberg, *Über den Phosphorstickstoff*. Nachdem andere Methoden zur Herst. des Phosphorstickstoffs aus elementarem P mit N oder NH₃-Gas, aus NH₃ und Phosphorhalogenverbb., aus Magnesium- oder Lithiumstickstoff und PCl₅ zu keinem befriedigenden Resultate geführt haben, griffen die Vff. auf die von STOCK und HOFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 314; C. 1903. I. 557) benutzte Rk. zwischen P₄S₈ und NH₃ zurück, studierten ihre Fehlerquellen

und gelangten so zur folgenden einfachen und quantitativen Darstellungsweise: Man bringt 6 g ganz reines P_2S_5 in einem 20 cm langen Rohre aus Jenaer Glas, das auf einer Seite mit einem Haken versehen ist, in ein 2 cm weites Porzellanrohr, in welchem es sich leicht verschieben läßt. Das Porzellanrohr steht auf einer Seite mit einer Glycerin enthaltenden, als Blasenähler dienenden Sicherheitswaschflasche, auf der anderen mit dem NH_3 -Entwickler in Verb. Man benutzt als solchen eine besondere, im Original beschriebene kleine Bombe oder verflüssigt etwa 20 ccm NH_3 in einem weiten Reagensglase (in einem Kühlbade von technischem fl. NH_3 , dessen Temperatur durch einen schwachen H-Strom genügend herabgesetzt wird), löst etwas Na darin auf und stellt das Glas in einen leeren versilberten Weinhold-Sylinder. Es verdampft dann allmählich meist ohne weiteres mit hinreichender Geschwindigkeit (in 18–24 Stunden); nötigenfalls kann man die Verdunstung durch Einhängen eines elektrisch zu erwärmenden Platindrahtes beschleunigen. Nachdem das NH_3 erst 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf das Sulfid gewirkt hat (2 Blasen pro Sekunde in der Waschflasche), erhöht man die Temperatur des Porzellanrohres im Laufe einiger Stunden, hält sie endlich 8 Stunden lang auf etwa 850° und läßt das Rohr ohne Unterbrechung des NH_3 -Stromes erkalten. Im elektrisch zu heizenden Ofen ist die Temperatur unschwer zu regulieren. — Zur Darst. größerer Mengen trennt man die Operation am besten in 2 Teile (s. Original).

Der Phosphorstickstoff, P_2N_2 , hat D^{15}_4 2,51, hat weiße bis dunkelbraunrote Farbe, letztere bei Temperaturen über 850° (rührt kaum von freiem rotem P her), ist in gewöhnlicher Temperatur sehr indifferent und rötet Lackmuspapier nur, wenn er mit W. längere Zeit auf 100° erhitzt wurde. Im Vakuum erwärmt, beginnt er bei 760° in P und N zu zerfallen; chemisch wirksam, zu einem starken Reduktionsmittel, wird er offenbar erst in der Hitze infolge des Zerfalles. Er entsteht auch unrein beim Erhitzen eines Gemenges von P_2S_5 und NH_4Cl , und in geringer Menge, wenn man die Reaktionsprodd. von gelbem P oder festem Phosphorwasserstoff mit fl. NH_3 genügend hoch erhitzt. — Vers., mittels anderer Phosphorsulfide und NH_3 , zu anders zusammengesetzten Phosphorstickstoffen zu gelangen, ergaben keinen Anhalt für die Existenz eines zweiten Phosphornitrids. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2573–78. 8/6. [14/5.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

A. Quartaroli, *Über das chemische Gleichgewicht mehrerer Basen, die gleichzeitig mit Phosphorsäure in Berührung sind.* (Vgl. Gaz. chim. ital. 35. II. 290; C. 1905. II. 1221, wo BERTHELOT Fehler nachgewiesen waren.) BERTHELOT hatte sich (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1518; C. 1906. II. 945) dagegen verwahrt, doch hält der Vf. seine Ansicht aufrecht. Fügt man zu Phosphorsäure 1 Äquivalent Ca und 2 Äquivalente Na, so wird nur der dritte Teil der S. gefällt, und es bilden sich keine unl. Doppelphosphate, wie neue Analysen des nicht ausgewaschenen Nd. und der Lsg. zeigen. (Gaz. chim. ital. 37. I. 198–200. 7/3. 1907. [23/11. 1906.] Pisa.) W. A. ROTH-Greifswald.

Guido Niccolai, *Über den elektrischen Widerstand der Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen.* Die bekannte von CLAUSIUS vorgeschlagene lineare Interpolationsformel $R_t = R_0 (1 + 0,00366 t)$ genügt nicht und ist durch eine quadratische ersetzt worden. Doch sind die Angaben der verschiedenen Forscher nicht vergleichbar, weil nie das gleiche Metallstück bei weit auseinanderliegenden Temperaturen untersucht wurde. Der Vf. untersucht Drähte von ca. 0,5 mm Durchmesser und ca. 8 m Länge, die auf Glasrohr aufgewickelt, mit Asbest isoliert und entweder von innen elektrisch geheizt oder in einem doppelten Dewargefäß abgekühlt werden. Die Temperatur an beiden Enden der Drahtrolle wird thermoelektrisch gemessen. So ist für vollkommene Isolation und für gute Konstanz der

Temperatur gesorgt. Untersucht werden Ag, Al, Fe, Mg, Ni, Au, Pb, Pt und Cu. Zwischen Zimmertemperatur und 400° wird bei aufsteigender und absteigender Temperatur in Intervallen von je 25° gemessen. Die Ausdehnung der Drähte wird bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes $R \frac{s}{l} 10^6$ berücksichtigt. Doch ist die Korrektur kleiner als 1%. Die Resultate für KAHLBAUMSches Silber, unter dem Einfluß von 1 kg zu 0,46 mm Draht gezogen, werden ausführlich tabelliert. Der Vf. findet bei -189,0° 417, bei -100,2° 913, bei +0,2° 1507, bei +101,0° 2104, bei +200,0° 2687, bei +300,2° 3259, bei +400,6° 3800. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 757—66. 5/5. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. BOTH-Greifwald.

A. Joannis, *Über die Existenz von Kalium- und Natriumammonium*. (Vergl. JOANNIS, Ann. Chim. et Phys. [8] 7. 5; C. 1906. I. 319; RUFF u. GEISEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39..828; C. 1906. I. 1143.) Vf. unterzieht die Arbeit von RUFF u. GEISEL einer eingehenden, kritischen Besprechung, welche er mit der Versicherung schließt, daß die von ihm studierten Körper in der Tat Verbb. des Ammoniaks mit Alkalimetall vom Typus des Ammoniaks $[\text{NH}_4]$ sind, entstanden durch Substitution von H durch ein Alkalimetall. Insbesondere hat Vf. experimentell nachgewiesen, daß Na leicht während einer ziemlich langen Zeit in Ggw. einer gesättigten Natriumammoniumlg. bestehen kann, ohne sich anders als nur oberflächlich in Natriumammonium zu verwandeln. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 101—10. Mai.) DÜSTERBEHN.

Harry Medforth Dawson und Colin Gyrth Jackson, *Volumenänderungen bei Umwandlungen im System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* . Bekannte Mengen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in einem mit Petroleum gefüllten Dilatometer erhitzt und die Temperatur-Volumenkurve bestimmt. Unterhalb 40° wurden 6 verschiedene Kurven erhalten, die 6 verschiedenen Zuständen entsprechen. Diese sind: 1. Primäres Pentahydrat, 2. Sek. Pentahydrat, 3. Sek. Tetrahydrat und gesättigte Lsg., 4. Primäres Pentahydrat und gesättigte Lsg., 5. Sek. Monohydrat und gesättigte Lsg., 6. Unterkühlte Fl. Die D. der unterkühlten Fl. beträgt $D^{20}_4 = 1,6730$, die des primären Pentahydrats $D^{20}_4 = 1,750$ und die des sek. $D^{20}_4 = 1,702$. Die Volumenänderung bei der Umwandlung des sek. in das primäre Salz kann als Vorlesungsexperiment gezeigt werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 75. [7/3.]; Journ. Chem. Soc. London 91. 552—57. April. Leeds. Univ.) SACKUR.

Edgard Derome, *Über die Dissociation der Lithiumsilicate*. Nach LEBEAU zerfällt das Li_2CO_3 im Vakuum bei 1000° nicht nur in CO_2 u. Li_2O , sondern letzteres verflüchtigt sich ebenfalls innerhalb einiger Stunden. Um zu untersuchen, ob auch die Lithiumsilicate unter den gleichen Bedingungen eine teilweise oder vollständige Dissociation erleiden, hat Vf. Lithionglas von der Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 2,56\text{Li}_2\text{O}$ und ein kristallisiertes Silicat von der Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ längere Zeit im Vakuum auf 1100, bezw. 1300° erhitzt und folgendes festgestellt. Beim Lithionglas nimmt die Dissociationsgeschwindigkeit anfangs sehr langsam ab, um bei der Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$ plötzlich sehr gering zu werden, so daß die Verss. bei 1100° nicht weiter fortgesetzt werden konnten. Beim Silicat $\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ wird die Dissociationsgeschwindigkeit ständig kleiner, bis sie sich bei der Zus. $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ sehr rasch vermindert, woraus gefolgert werden kann, daß dieses Silicat bei 1300° sehr wenig dissoziiert ist. Wahrscheinlich wird aber dieses Silicat ebenfalls dissoziieren und die Dissociation nach einer genügend langen Erhitzungsdauer zur reinen SiO_2 führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1116—18. [21/5*.]) DÜSTERBEHN.

L. Bruninghaus, Über die Phosphorescenz manganhaltiger Calciumverbindungen. Einfluß der Konstitution und der Masse der Moleküle auf die Wellenlänge der ausgesandten Strahlungen. Für die verschiedenen Mn-haltigen Calciumverb. hat Vf. gefunden (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 839; C. 1907. I. 1722), daß sie ein Optimum der Phosphorescenz zeigen für eine Konzentration von 1 Mn : 254 Ca. Die Gemische dieser Konzentration zeigten aber je nach der vorliegenden Verb. völlig verschiedene Phosphorescenzfarben. Um etwa vorhandene quantitative Beziehungen zwischen Phosphorescenzfarbe und Art der Verb. aufzuklären, werden die Wellenlängen stärkster Intensität der Phosphorescenzbande gemessen und verglichen. Sie sind für Mn-haltiges CaO 607,6, CaS 589,0, CaSe 567,1 $\mu\mu$. — CaSO_4 492,8, CaMoO_4 464,6, CaWO_4 448,5 $\mu\mu$. — CaCO_3 623,0, CaSiO_3 556,0, CaZrO_3 516,8 $\mu\mu$. — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 633,0, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 570,9 $\mu\mu$. Danach scheint es, als ob mit wachsendem Mol.-Gew. des „Verdünnungsmittels“ (das ist der Ca-Verb.) in ähnlichen Verb. die Wellenlängen der emittierten Banden abnehmen und die Phosphorescenzfarbe von Rot zu Violett übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1040—42. 13/5.*) BRILL.

Marcel Houdard, Über die Doppelverbindungen des Aluminiumsesquisulfids mit den Sulfiden des Chroms, Nickels, Kobalts und Magnesiums. (Forts. von S. 19.) Erhitzt man ein Gemisch von Al und Cr im Verhältnis von $\text{Al}_2 : \text{Cr}$ (Al in geringem Überschuß) in einer H_2S -Atmosphäre, so erhält man eine schwarze Krystallmasse, die bei der Behandlung mit Wasser ein rötlichschwarzes, krystallinisches Prod. von der Zus. $\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{CrS}$ liefert. Auch in Ggw. von überschüssigem Cr scheint sich ein Chromsesquisulfid nicht zu bilden. Gemische von $\text{Al}_2 + \text{Ni}$, $\text{Al}_2 + \text{Co}$, $\text{Al}_2 + \text{Mg}$ lieferten unter den gleichen Versuchsbedingungen rötliche, goldgelbe, besw. rosafarbene Blättchen, die sich aber an der Luft sehr rasch dunkel färbten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1114—16. [21/5*].) DÜSTERBEHN.

P. A. Meerburg, Das Hydrogel von Cr_2O_3 , CrO_3 . (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 31—39. — C. 1907. I. 1908.) GROSCHEFF.

B. J. Meyer und A. Anschütz, Einige Beobachtungen an Thorium-Cer-Mischungen. Wegen der hohen Lage der FF. kann vorläufig nicht durch Best. der Schmelzkurve ermittelt werden, bis zu welchem Grade Cer- und Thoriumdioxid homogen miteinander mischbar sind, ob dabei chemische Verb. auftreten können. Synthetische Mischungen (41,8 bis 1%, CeO_2), aus Lagg. von chemisch reinen Thor- und Cerinitrat bekannter Konzentration durch Eindampfen u. Glühen bis zur Gewichtkonstanz hergestellt, besaßen ein Gesamtgewicht, gleich dem für $\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$ berechneten. Die jodometrische Best. des aktiven Sauerstoffs ergab dagegen, daß stets nur ein gewisser Anteil des Ce mit HJ unter Jodabscheidung reagiert. Das unangegriffene Ce ist weder von Th mechanisch eingeschlossen, noch als Sesquioxyd salsartig an ThO_2 gebunden, sondern in ThO_2 gel. In angewandten Ce-reichen Mischungen war der Ce-Gehalt des unangreifbaren Rückstandes etwa 7%, CeO_2 , in Ce-ärmeren (von etwa 7% CeO_2 ab) zeigte der Rückstand fast die gleiche Zus. wie das Ausgangsmaterial; im ersteren Fall wurden offenbar gesättigte, im letzteren ungesättigte feste Lagg. erhalten.

Bei 500° werden Thorium- u. Cerinitrat leicht vollständig in Oxyd übergeführt. Cerinitrat wird dabei höher oxydiert; in einem Fall wurde dabei ein orangegelbes Produkt von genau der Zus. eines Certrioxyds, Ce_2O_3 , erhalten. Die katalytische Wrkg. der Ceriverb. auf manche Oxydationsprozesse ist vielleicht auf die intermediäre B. dieses Oxyds zurückzuführen. Bei 600° ist es nicht mehr existenzfähig. — 2stündiges Erhitzen einer Mischung mit 9,8% CeO_2 bei 500, 650, 1000° gab feste Lagg. mit 3,3 (noch ungesättigt), 7,6 besw. 7,2% CeO_2 . Es bleibt noch un-

entschieden, ob die Maximallöslichkeit von ca. 7% CeO_2 , tatsächlich charakteristisch für das Sättigungsgleichgewicht ist, oder ob sie etwa die Existenz einer festen chemischen Verb. $9\text{ThO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ (7% CeO_2) anzeigt. Jedenfalls erscheint die Homogenität der festen Lsg. als eine wesentliche Bedingung für das Auftreten einer selektiven Temperaturstrahlung mit hoher Lichtemission. Der Umstand, daß das Optimum der Wrkg. gerade bei 1% CeO_2 liegt, könnte vielleicht damit erklärt werden, daß die Lichtemission nur von dem dissoziierten Anteil ausgeht, und daß bei dieser Verdünnung die Lsg. bereits völlig dissoziiert ist, in Analogie mit der Hypothese von GOLDSTEIN (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 38. 818. — C. 1900. II. 756). Zwischen dem Leuchten der Auerstrümpfe und der Kathodoluminescenz, bzw. Phosphorescenz besteht jedenfalls eine weitgehende Analogie. Die von SWINTON (Proc. Royal Soc. London 65. 115. [1899]) im Gegensatz zu ST. JOHN (Ann. der Physik 58. 433. [1895]) gemachte Angabe, daß die Auer-Masse durch Kathodenstrahlen zum Leuchten gebracht wird, konnten Vff. durch Unters. von Gemischen mit 0,8–5% CeO_2 , sowie von Glühkörperasche nicht bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2639–47. 8/6. [Mai.] Berlin N. Wissensch.-Chem. Lab.)

GROSCHUFF.

A. Werner u. A. Fröhlich, Über stereoisomere Dichlorodipropylendiaminkobaltisalse. Es sollte versucht werden, durch Einführung von Homologen des Äthylendiamins in Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalse zu Verbb. zu gelangen, an welchen die an jenen Salzen beobachteten Resultate bestätigt u. erweitert werden konnten. Die Vff. besprechen die möglichen Isomeriefälle, die besonders dadurch sehr zahlreich sein können, daß das Propylendiamin ein asymmetrisches C enthält, so daß bei 1,2 Verbb. 3, bei 1,6 Verbb. 2 Möglichkeiten für die gegenseitigen Stellungen der an die Kobaltatome geketteten Propylendiaminmoleküle zu erwarten sind. Von den Isomeren ist bis jetzt nur eine trans- (praseo) und eine cis- (violeo) Reihe dargestellt worden. Zur Unters. der aktiven Isomeren wird von den aktiven Propylendiaminen ausgegangen sein; bis jetzt sind solche aber noch nicht dargestellt worden. Denn die Angabe BAUMANNs über die Spaltungsmöglichkeit mit Hilfe des weinsäuren Salzes hat sich nicht bestätigt.

Die dargestellten Salse sind wie die der Alkylendiaminreihe intensiv grasgrün, aber sehr ll, das Nitrat der Äthylendiaminreihe ist dagegen fast unl. Zwei Cl sind nicht ionogen gebunden, die Stabilität des Komplexes $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]$ ist viel geringer als diejenige des Komplexes $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]$. Während z. B. das saure Chlorid $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ durch längeres Erhitzen auf 105° in neutrales Chlorid übergeführt werden kann, verwandelt sich das 1,2-Dichlorosalz des Propylendiamins in das stereoisomere Violeochlorid, das weniger beständig ist als das Äthylendiaminsalz. Geringe Mengen S. veranlassen die Rückverwandlung.

Experimenteller Teil. I. trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltisalse. *Saures Chlorid* $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Darst. durch Einleiten von Luft in eine Lsg. von 150 g $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, gel. in 2 l W. + 50 g Propylendiaminmonohydrat, gel. in $\frac{1}{2}$ l W. und erhitzen, nachdem ca. 1 l konz. HCl zugesetzt ist. Die auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampfte Lsg. scheidet große, dunkelgrüne, rhombische Tafeln ab, die in W. u. A. l. sind. — Aus der alkoh. Lsg. (A. von 95%) scheidet Ä. das *neutrale Chlorid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl}$, in hellgrünen, krystallinischen Blättchen aus, von denen 1 g in 2,7 ccm k. W. l. sind. In 95%ig. A. löst sich das Chlorid wenig, in absol. A. fast gar nicht. — *Bromid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Chlorid + KBr, mattgrünes, in W. sl. Pulver. — *Jodid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{J}$. B. wie voriges, sehr zers. — *Nitrat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mattgrüner, krystallinischer Nd. — *Rhodanat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{SCN}$. B. wie das Jodid mit KSCN, matter, hellgrüner Nd. — *Dithionat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$. B. aus dem Chlorid und Natriumdithionat. Kleine,

grüne, glänzende Nadelchen. — *Permanganat*, $[\text{Cl}_2\text{CO pn}_2]_2\text{MnO}_4$. B. aus dem Praseo-
sals mit KMnO_4 , feinkrystallisierte, im Trockenschrank erhitzt, verpuffender Nd.
— *Bisulfat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{SO}_4\text{H}$. Krystallinischer Nd. von kleinen, grünen Nadelchen.
Silbersals des Bisulfats, $\{[\text{Cl}_2\text{CO pn}_2]\text{SO}_4\text{Ag}\}_2 + \text{AgNO}_3$. B. aus der Leg. des Sulfats
+ konz. AgNO_3 -Lsg., malachitgrüne, in Wasser all. Schuppen. — *Chloroplateat*,
 $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{PtCl}_4$, hexagonale Prismen. — *Chloroplateat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{PtCl}_4$. B. aus
dem Chlorid und einer salzsäurehaltigen Leg. von Kaliumplatinchlorür, mattgrünes,
feinkrystallinisches Pulver. — *Chlorauriat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{AuCl}_4$, nadelförmige, gras-
grüne Krystalle. — *Chloromercurat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_2$. B. aus dem Chlorid
u. HgCl_2 , 1. dunkelgrüne, rhombische Krystalle, 2. hellgrüne, spitze Nadeln, 3. gras-
grüne, kleine Schüppchen. — *Ferricyanid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Fe}(\text{CN})_6$. B. aus dem Chlorid
und K_3FeCN_6 , sattgrünes Pulver.

II. *cis-Dichlorodipropylendiaminkobaltisäure*. Chlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl}$. Darst. durch
Erhitzen einer Leg. des Praseochlorids bis zum Eindampfen u. Trocknen bei 105°
zur Gewichtskonstanz. Die Umwandlung ist fast quantitativ. Die Darst. gelingt
auch durch Erhitzen des sauren Chlorids. Die wss., dunkelviolette Leg. des 1,2-Di-
chlorochlorids wird beim Stehen violett. — *Dithionat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{S}_2\text{O}_4$. B. aus
Violetochlorid und Natriumdithionat. Gemenge von roten und grünen Krystallen.
Letztere sind das 1,6-Dichlorodithionat, erstere das Dithionat einer Aqueoreihe. (Ber.
Dtsch. Chem. Ges. 40. 2225—35. 8/6. [28/4.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

W. P. Jorissen u. W. E. Ringer, *Chemische Wirkungen der Radiumstrahlen*.
In einem ausführlich beschriebenen App., der dem von BUNSEN u. ROSCOE be-
nutzten nachgebildet ist, haben Vff. die Einw. von Ra-Strahlen auf *Chlorknallgas*
untersucht und eine sehr deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit
beobachtet. Auf gewöhnliches Knallgas dagegen, ob trocken oder feucht, blieb die
Ggw. eines Ra-Präparates ohne jede bemerkbare Wrkg. Aus einer Leg. von 0,5 g
Jodoform in 50 g Chloroform wurden unter der Einw. von Ra-Strahlen 0,364 g
Jod abgeschieden = 75,2%, während in derselben Zeit und unter sonst gleichen
Bedingungen, aber ohne Ra, 0,091 g = 18,8% abgeschieden wurden. Bemerkens-
wert war dabei, daß die Leg. bei der Ra-Belichtung weniger tief gefärbt wurde,
aber viel mehr rot als bei Sonnenlicht, und weiter noch, daß Gleichgewicht auch
nach 4 Wochen noch nicht eingetreten war. (Archives néerland. sc. exact. et nat.
[2] 12. 157—74. Juni 1907. [Juli 1904 bis Juli 1906.] Helder.) LEIMBACH.

K. A. Hofmann und V. Wölfl, *Das radioaktive Blei und die Grignardsche
Reaktion als analytisches Hilfsmittel*. (cf. HOFMANN, GONDER und WÖLFL, Ann.
der Physik [4] 15. 615; C. 1904. II. 1689.) Durch quantitative physikalische
Messungen stellten STEFAN MEYER u. v. SCHWEIDLER (Sitzungsber. KK. Akad. Wiss.
Wien 114. IIa. Juli. [1905]; 115. IIa. 63. [1906]) fest, daß im Radioblei ein sich um-
wandelnder, strahlenloser Stoff, von ihnen Radium D genannt, vorhanden ist, der
nacheinander in Radium E_1 (strahlenlos), Radium E_2 (β -strahlend), Radium F (α -
strahlend) übergeht. In dieser Reihe ist die zu den Schwermetallen gehörige Gruppe
der Uranabkömmlinge enthalten. Vff. suchten, die analytische Charakteristik von
Radium D und F möglichst zu vervollständigen, um die Isolierung der einzelnen
Glieder zu erreichen.

Aus salzsaurem Wismut-Polonium- u. aus RaD u. RaF enthaltenden Radioblei-
chloridlagg. ließ sich durch Cu, Pb, Ag, Pd, Pt nur RaF (*Radiotellur*) und kein
länger wirksamer Stoff abscheiden. Aus Mutterlaugen aus Bi-freier Radiobleichlo-
ridlagg. konnte durch eine alkoh. Mischung von HCl und H_2SO_4 eine sehr viel α -
Strahlen aussendende Substanz erhalten werden, die bis auf die bedeutendere Lös-
lichkeit des Sulfates analytisch mit Pb übereinstimmte. Danach besitzt RaF ana-

lytisch einen Mischcharakter von Bi, Pb, Te oder muß diesen nach Art eines Gliedes der Schwefelgruppe durch chemische Bindung anhaften. Für letzteres spricht, daß selbst Edelmetalle RaF aus Lsgg. sehr stark aufnehmen; auch wird RaF bei der Elektrolyse von Radiobleiacetat oder -nitrat außer an der Kathode in sehr beträchtlichem Maße an der Anode abgeschieden. Dem RaF schließt sich in seinem Verh. das β -strahlende, äußerst vergängliche RaE, an.

Schneller als durch teilweise Krystallisation des Chlorides aus W. oder besser starker HCl läßt sich das leichter flüchtige Radium D durch Destillation des radioaktiven Bleichlorids in Ggw. von NH_4Cl anreichern. RaF und RaE entfernt man aus dem Destillat durch wiederholtes Krystallisieren aus HCl. Die Fällung der ersten Krystalle mit H_2S gab ein Sulfid, das erst allmählich α - und β -Aktivität (dann aber in höherem Grade als das Ausgangsmaterial) entfaltete. Bei der Elektrolyse von Nitrat- u. Acetatlsgg. wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an Hg-Kathode erheblich kons. Als Sulfat gab RaD nach mehreren Monaten Heliumlinien, RaE u. RaF dagegen nicht. Radiumemanation zeigte kein Präparat. Beim Zusammenschmelzen von Radiobleichlorid mit Ag werden nur RaE und RaF reduziert, durch Zn auch RaD.

Günstigere Bedingungen zur Isolierung von RaD bietet ein von Vff. mit G. Ebert ausgearbeitetes Verf. der Überführung von Chlorblei in *Bleitetraphenyl*, $\text{PbC}_{24}\text{H}_{20}$, (F. 229°, farblose, doppelbrechende Prismen mit paralleler Auslöschung; gibt mit Mischung von 3 Vol. konz. H_2SO_4 u. 1 Vol. rauchender HNO_3 braunrote, später kirschrote Färbung; nach längerer Einw. lassen sich aus der Lsg. weiße Prismen, die beim Erhitzen verpuffen u. dabei Geruch nach Nitrobenzol entwickeln, durch viel W. fällen). Man schüttelt Phenylmagnesiumbromid aus Mg-Spänen (mit Br, aktiviert) und Brombenzol in abs. Ä. mit möglichst feinpulvigem, in Bal. aufgeschlämmt, völlig trockenem Chlorblei mehrere Stunden, filtriert (wäscht den Rückstand mit Bal.), engt auf $\frac{1}{2}$ ein, schüttelt mit W. aus, trocknet, filtriert, dampft zur Trockne, entfernt Diphenyl durch Ausziehen mit Ligroin oder Gasolin und krystallisiert aus Bal. um. Dieses Verf. ist sehr allgemein brauchbar um Metalle, die keine Phenylverb. liefern (oder ihre kolloidalen Lsgg. in Ä., z. B. Au, Ag, Pt) zu isolieren. RaF (infolge einer sekundären Rk.) und RaD gehen in den Rückstand, RaE findet sich in dem beim Schütteln der Benzollsg. mit W. sich abscheidenden Magnesienschlamm, in die Phenylverb. geht nur sehr schwach wirksames Pb über. Bei der Wiederholung des Verf. mit dem Rückstand trat unter Beteiligung des O_2 der Luft eine fuchsinrote Färbung auf, die durch Feuchtigkeit verschwand. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2425—30. 8/6. [30/4.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.)

GROSCHUFF.

I. Bellucci und N. Parravano, *Über die kolloidale Bleisture*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 171—84. — C. 1907. I. 222 u. 528.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

B. Nasini, *Die optischen Wirkungen von ungesättigten Atomgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft*. Scharfe Prioritätsreklamation gegenüber BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 878 u. 1153; C. 1907. I. 1099 u. 1178). 1886 sagte BRÜHL, daß die Dispersion in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Refraktion und Konstitution stünde, und nimmt 1907 für sich die Ehre in Anspruch, Gesetze gefunden zu haben, auf deren Bestehen der Vf. schon 1885 hingewiesen hat. Die Spezialgesetze BRÜHLS stehen im Widerspruch mit seinem Fundamentalgesetz. Der Ausdruck „Exaltation“ stammt von NASINI, der bei der Zusammenstellung der

Literatur nicht erwähnt wird. Ebenso hat der Vf. die optischen Eigenschaften der heterocyclischen Verbb. bereits 1894 klargestellt („optische Depression“). Die damals ausgesprochenen Ansichten stimmen mit den modernen Anschauungen über den Valenzbegriff überein. BRÜHL erwähnt weder die Messungen, noch die Theorien des Vfa. Nur an einer Stelle beschuldigt BRÜHL den Vf., das ganze Gebiet der Spektrochemie durch seine Kritiken diskreditiert zu haben, obwohl BRÜHL nunmehr zu denselben Anschauungen kommt, die der Vf. seit 1884 ausspricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 810—17. 5/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

Giuseppe Oddo, *Über die Mesohydrie*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 83—105. — C. 1906. II. 1811; 1907. I. 622.) ROTH-Cöthen.

J. Meunier, *Über die explosiven Gemische von Luft und Äther*. (Vgl. S. 29). Zunächst erklärt Vf., die Arbeit von O. BOUDOUARD u. H. LE CHATELIER aus dem Jahre 1898 (vgl. S. 29) nicht gekannt zu haben. — Weiter hat Vf. gefunden, daß es nicht notwendig ist, Gefäße von 1 l Fassungsvermögen zu verwenden, um die untere und obere Entflammungsgrenze genau und rasch bestimmen zu können. So erhielt Vf. in einem Röhrchen von 190 ccm Fassungsvermögen mit 1 Tropfen Ä. von 11 mg Gewicht und in einem Röhrchen von 252 ccm Rauminhalt mit 1 Tropfen Ä. von 15 mg Gewicht genau die untere Entflammungsgrenze. Demnach liegt diese Grenze, auf 1 l Luft berechnet, bei 58, bzw. 59 mg Ä. Die obere Entflammungsgrenze scheint bei 195 mg, also rund 200 mg Ä. erreicht zu sein.

Bei der unteren Entflammungsgrenze entzündet sich das Gemisch durch eine Flamme ohne Knall. Unterhalb dieser Grenze verbrennt ein Streichholz in dem Gemisch, ohne dieses zu entzünden. Bei einem Äthergehalt von 100 mg pro l Luft beginnt die Explosion eine heftige zu werden; sie erreicht bei 120—150 mg Ä. das Maximum der Heftigkeit, um von 175 mg Ä. ab an Stärke wieder nachzulassen. Von 200 mg Ä. ab bringt das Gemisch ein brennendes Streichholz zum Erlöschen. — Im Anschluß hieran erörtert Vf. die Nutzsanwendung dieser Bestat. für gewisse technische Betriebe und Lagerräume. Wegen der Schwere der Ätherdämpfe sind vor allem die unteren Luftschichten eines Raumes zu prüfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1107—8. 21/5*.) DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der Alkohole durch amorphen Phosphor und die Phosphate*. Amorpher, violetter P des Handels, D. 2,165 spez. die Alkohole auf katalytischem Wege in W. und Äthylen-KW-stoff. Die reduzierende Wrkg. des P: $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{P} = \text{P}(\text{OH})_3 + \text{PH}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4$ tritt erst oberhalb 180° in Erscheinung. Der PH_3 ist dem KW-stoff nur in Spuren oder äußerst geringen Mengen beigemischt und kann durch Waschen des Gases mit einer konz. w. CuSO_4 -Lsg. leicht entfernt werden. Geeigneter für die Darst. der Olefine als amorpher P, dessen Katalysierungsvermögen mit der Handelsorte wechselt, ist reines, vorher im Pt-Tiegel ausgeglühtes Aluminiumphosphat, AlPO_4 , in der Form eines staubfeinen Pulvers. Äthylalkohol entwickelt in Ggw. von AlPO_4 bei 380° reichlich Äthylen, Propanol-1 bei 340° reichlich Propylen, Butanol-1 bei 320° ein Gemisch von 27% Isobutylen u. 73% Buten-1, Isobutylalkohol bei 310° ein Gemisch von 68,5% Isobutylen und 31,5% Buten-1, Trimethylcarbinol bei 200° reichlich reines Isobutylen, Isopropylalkohol bei 300° in ausgezeichneter Ausbeute Propen, Gährungsamylalkohol zwischen 300 u. 350° ein Gemisch von Methyl-2-buten-3 und Methyl-2-buten-1 mit geringen Mengen von Trimethyläthylen u. Penten-1. Tertiärer Amylalkohol liefert Trimethyläthylen, n.-Oktylalkohol α-Oktylen vom Kp. 122—123°, sek. Oktylalkohol ein Oktylen vom Kp. 120,5—121,5°. Ebenso zerfallen die cyclischen Alkohole, wie Cyclohexanol, die 3 Methylcyclohexanole, 1,3,4-Dimethylcyclohexanol u.

Menthol zwischen 300 u. 400° glatt in W. und die entsprechenden Cyclene. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1109—11. [21/5°.]) DÜSTERREICH.

A. Windaus, *Über Cholesterin. IX.* Da sich eine Reihe von Oxydationsprodd. des Cholesterins von einem cyclischen Umwandlungsprod. dieses ungesättigten A. abzuleiten schien, hat Vf. nunmehr versucht, dieses gesättigte cyclische Isomere selbst darzustellen. Dieses gelang durch Anwendung von fertig gebildetem Na-Amylat als Kondensationsmittel. Es wurde ein mit dem Cholesterin isomeres Alkohol erhalten, der, im Gegensatz zum Cholesterin, sich gegen Br als gesättigt erwies und auch die Farbenrkk. dieser Körperklasse nicht lieferte. Im Einklang mit der Annahme, daß bei der Oxydation des Cholesterins ein neuer Ringschluß innerhalb des Moleküls stattfinden dürfte, wird man die Rkk. dieses „*Cyclocholesterins*“ dahin deuten können, daß sich die doppelte Bindung des Cholesterins in eine cyclische umgewandelt hat. — Die Übereinstimmung, die dieser Körper in seinen Eigenschaften mit dem von ABDERHALDEN und DIELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 885. 1371; C. 1906. I. 1223. 1649), sowie NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1157; C. 1906. I. 1326) aus Cholesterin durch Behandeln mit sd. Amylalkohol und Na erhaltenen gesättigten A., dem „*α-Cholestanol*“, bzw. „*Dihydrocholesterin*“, zeigte, nötigte zu einer genaueren Vergleichung, die zu dem Ergebnis führte, daß alle diese Körper identisch sind. Bei der Behandlung des Cholesterins mit naszierendem H (aus Na u. Amylalkohol) tritt mithin keine Reduktion ein, sondern lediglich eine durch das gebildete Na-Amylat bewirkte Umlagerung innerhalb des Moleküls. — Vf. erhielt sein *Cyclocholesterin*, $C_{27}H_{48}O$, durch 8-stdg. Kochen von Na-Amylatlg. mit Cholesterin. Dünne Prismen aus A.; sintert bei 118° u. ist bei 126—127° vollständig geschmolzen. Genau das gleiche Verhalten zeigte das nach der Vorschrift von DIELS u. ABDERHALDEN bereitete *α-Cholestanol*. Auch das zugehörige Keton und das Benzoat erwiesen sich als identisch mit den von DIELS u. ABDERHALDEN beschriebenen Verbb. — Zwecks Beantwortung der Frage, ob das *α-Cholestanol* identisch sei mit dem *Koprosterin*, das bei der Darmfäulnis aus Cholesterin durch Reduktion entsteht, hat Vf. ein Koprosterinpräparat vom F. 97° mit *α-Cholestanol*, F. 119—126°, verrieben und konstatiert, daß eine beträchtliche Depression des F. (77—88°) stattfindet. Mithin besteht keine Identität. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637—39. 8/6. [18/5.] Freiburg i. B. Mediz. Abt. d. Univ.-Lab.)

STELZNER.

E. Paternò u. R. Spallino, *Untersuchungen über die Konstitution des Dioxyäthylens.* (Gas. chim. ital. 37. I. 106—11. — C. 1907. I. 1103.) ROTH-Cöthen.

André Kling u. Paul Roy, *Einwirkung von Magnesiumamalgam auf die Aldehyde.* Vf. haben die Verss. von L. MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 472; C. 1902. I. 743) fortgesetzt, wobei sie Bzl. als Lösungsmittel verwendeten. Das Reaktionsprod. wurde in k., mit H_2SO_4 schwach angesäuertes W. gegossen, die wss. Schicht durch K_2CO_3 genau neutralisiert, bei 40° zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Chlf. erschöpft. Bei allen Rkk. bildete sich stets eine beträchtliche Menge Harz, wodurch die Ausbeuten stark herabgedrückt wurden. — *Trioxy-methylen* tritt weder in der Kälte, noch in der Wärme mit Mg-Amalgam in Rk. — *Acetaldehyd* reagiert sehr lebhaft unter B. von *Aldolglykol*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, $K_{P_{100}}$ 203—204°, u. nicht, wie MEUNIER angegeben hat, von Butandiol-2,3; Ausbeute 15%. — *Propylaldehyd* liefert in wenig lebhafter Rk. ein Gemisch von *Methyl-2-pentandiol-1,3* (TALBERG), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$, F. —33°, $K_{P_{100}}$ 214—215°, $K_{P_{70}}$ 174°, $K_{P_{15}}$ des *Monocacetins* 178—180°, mit dessen Propionsäureester. Ausbeute 10—12%. — Bei der Einw. von Mg-Amalgam auf *Benzaldehyd*.

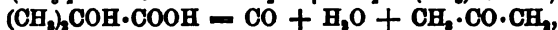
hyd entsteht Magnesiumbenzoat, *Benzoesäurebenzylester* und etwas *Isobenzoesäure* vom F. 125°. — *Chloral* reagiert mit Mg-Amalgam nicht.

Das Mg-Amalgam bewirkt bei den Aldehyden der Fettreihe Aldolkondensation und nachfolgende Reduktion des gebildeten Aldols. Der Aldehyd dürfte in den beiden desmotropen Formen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ u. $\text{CH}_2 : \text{CHOH}$, reagieren und mit dem Mg den Komplex $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Mg}) \cdot \text{CHOH}$ bilden, der dann durch W. in $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ zers. wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1111–14. [21/5°.]) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der aliphatischen Diketone*. α -Dione: *Diacetyl* liefert bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 140–150° ein Gemisch aus nahezu gleichen Mengen *Butanolon-2,3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und *Butandiol-2,3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$. — β -Dione: *Acetylaceton* erleidet unter dem Einfluß von Ni u. H bei 150° zu 75% eine Spaltung in Aldehyd und Aceton: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, welche beide z. T. weiter zu Äthyl- u. Isopropylalkohol reduziert werden. Etwa 25% des Acetylacetons gehen in *Pentanolon-2,4*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Fl. von durchdringendem Ketongeruch, D_{15}^{20} 0,9877, $n_D^{15} = 1,4292$, Mol.-Refr. 27,1, ber. 26,8, über. *Phenylhydrason* des Pentanolons, F. 98°. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die n. Reduktion immer mehr ab, die Spaltung entsprechend zu. *Methylacetylaceton* wird in Ggw. von Ni u. H bei 170° ausschließlich gespalten; das Reaktionsprod. ist ein Gemisch aus Acetaldehyd, Äthylalkohol, Butanon u. Butanol-2. — γ -Dione: *Acetonylaceton* wird durch H in Ggw. von Ni bei 190° vollständig zu Diallyldihydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, reduziert, welches jedoch sofort in H_2O u. *Oxyhexan-2,5*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, farblose Fl., Kp. 90 bis 92°, D_{15}^{20} 0,833, $n_D^{17} = 1,4051$, Mol.-Refr. 29,3, ber. 29,2, wl. in W., l. in konz. H_2SO_4 , zerfällt. Als Nebenprod. trat in geringer Menge Propanol-2 auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1086–89. [21/5°.]) DÜSTERBEHN.

James Codrington Crocker, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Amide*. OSTWALD hat die Hydrolysegeschwindigkeit von Acetamid nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{Cl}$ zur Bestimmung der Stärke von SS. benutzt. (Journ. f. prakt. Ch. 27. 1. 1883.) Der Vf. variiert das Amid, um konstitutive Einflüsse zu untersuchen. Der Verlauf der Rk. wurde durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Aus dieser konnte allerdings nicht direkt die Zus. der Lag. berechnet werden, doch diente zu diesem Zwecke folgendes Verf.: Die Leitfähigkeit eines bekannten Gemisches wurde zeitlich verfolgt u. dann durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ der Anfangswert für dieses Gemisch berechnet. Diese Anfangswerte ergaben als Funktionen der Mischungskonzentrationen eine empirische Kurve, mit deren Hilfe die jeweilige Zus. einer Lag. berechnet werden konnte. Die Unters. wurde an den folgenden Amiden ausgeführt: *Formamid*, *Propionamid*, *Acetamid*, *Isobuttersäureamid*, *Capronsäureamid*, *Buttersäureamid*, *Valeriansäureamid*. Die Reaktionsfähigkeit nimmt in dieser Reihenfolge ab; die relativen Werte sind unabhängig von der Temperatur (40–80°). Die Rkk. verlaufen streng bimolekular; die Geschwindigkeitskonstante steigt stark mit wachsender Temperatur nach der Gleichung: $\log k = \log k_0 + B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$. Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit des Amids u. der Stärke der zugehörigen S. besteht ein angenäherter, aber kein strenger Parallelismus. (Proceedings Chem. Soc. 23. 63. [21/2°]; Journ. Chem. Soc. London 91. 593–612. April. Chem. Department, Polytechnic. Chelsea. London S.W.) SACKUR.

E. Blaise und P. Bagard, *Stereoisomerie in der Gruppe der ungesättigten, α,β -acyclischen Säuren*. (Kurses Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1906. II. 106.) Nachzutragen ist folgendes: I. Einw. der Hitze auf die α -Oxy- α -methylpropionsäure: Beim Erhitzen der α -Oxy- α -methylpropionsäure unter n. Druck entstehen 48% Aceton, 13% *Methacrylsäure*, Kp₁₂. 60–63°, und 30% *Lactid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, Krystalle aus PAe., F. 71°, siedet unter n. Druck ohne Zers.:



II. Einw. der Hitze auf die α -Oxy- α -methylbuttersäure: Die nach dem Verf. von BÖCKING dargestellte, sorgfältig von jeder Spur HCl befreite *Oxymethylbuttersäure* liefert beim Erhitzen unter n. Druck 10% Methyläthylketon, 17% *Angelicasäure*, 18% *Tiglinensäure* und 25% *Lactid*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, F. 29°, sd. unter n. Druck unzers. — Derivate der Angelica- u. Tiglinensäure: *Angelicasäureanilid*, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Anilin u. Angelicasäureäthylester, wobei das Reaktionsprod. nur durch W., nicht durch verd. H_2SO_4 zers. werden darf, Krystalle aus Bal., F. 126°. — *Angelicasäure- β -naphthylamid*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, dargestellt wie das Anilid, Krystalle aus Bal., F. 135°. — *Tiglylchlorid*, Kp₁₂. 45°. — *Tiglinensäureanilid*, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lag., Krystalle aus PAe., F. 77°. — *Tiglinensäure- β -naphthylamid*, F. 96°.

III. Einw. der Hitze auf die α -Oxy- α -äthylbuttersäure: Die nach FRANKLAND u. DUPPA aus Oxalester und Jodäthyl in Ggw. von Zn u. absol. Ä. dargestellte *Oxyäthylbuttersäure* liefert beim Erhitzen unter n. Druck neben etwas *Diäthylketon* (*Semicarbazon*, F. 139°) 55% *labile α -Äthyl- β -methylacrylsäure*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, Kp₁₂. 107–108°, E. –40°, F. –35°, aber kein *Lactid*. — Derivate der labilen α -Äthyl- β -methylacrylsäure: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cu}$, dunkelgrüne Krystalle aus verd. Holzgeist, fast unl. in W. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Zn}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus verd. Holzgeist, die sich bei 110° teilweise zers. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Nadeln, deren Löslichkeit in W. bei 15° am größten ist, und die sich bei 110° zers. *Äthylester*, aus 4 g S., 4 g absol. A. und 0,4 g H_2SO_4 , farblose Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp₂. 52°. *Anilid*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus dem Äthylester der S., $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. Anilin, Krystalle aus Bal. + PAe., F. 97°. Aus der labilen S. und sd. Anilin entsteht nur das stabile Anilid, aus der labilen S. u. Phenylisocyanat bei 120° ein Gemisch der beiden isomeren Säureanhydride. *β -Naphthylamid*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, erhalten wie das Anilid, Krystalle aus sd. Bal., F. 127°, swl. in k. Bal. Auf tropfenweisen Zusatz von 2 At. Brom, gel. in CS_2 , zu 1 Mol. der labilen S., ebenfalls in CS_2 -Lag., bei 0° entsteht ein Gemisch der 2 isomeren Dibromide, von denen das der labilen S. entsprechende bei 109° schm. — Stabile α -Äthyl- β -methylacrylsäure u. ihre Derivate: *α -Äthyl- β -oxybuttersäureäthylester*, aus α -Brombuttersäureäthylester u. Acetaldehyd in Ggw. von Zn, Kp₁₂. 110–112°. Durch Dest. eines Gemisches von 45 g dieses Esters, 78 g Bal. und 19 g P_2O_5 im Ölbad unter n. Druck erhält man den korrespondierenden ungesättigten Ester, Kp. 158–159°, und durch Verseifung desselben die *stabile α -Äthyl- β -methylacrylsäure*, F. 45°, Kp₁₂. 109°. *Chlorid*, Kp₁₂. 54°. *Anilid*, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lag., Nadeln aus Essigester, F. 95°. — *β -Naphthylamid*, Nadeln aus Bal., F. 96°, in Bal. leichter l. als das Derivat der labilen S. Das Ca-Salz der stabilen S. krystallisiert ebenfalls mit 4 Mol. W., scheint aber bei 15° kein Löslichkeitsmaximum zu besitzen. Das Zn-Salz der stabilen S., welches ebenfalls mit 1 Mol. W. krystallisiert, kann ohne merkliche Zers. bei 110° getrocknet

werden. — Übergang der labilen Form in die stabile Modifikation: Erhitzen mit Pyridin und W. auf 120°, Kochen mit 10%ig. Kalilauge oder Einw. von sd. verd. H_2SO_4 ruft eine Umwandlung der labilen in die stabile Form nicht hervor, dagegen tritt die Umwandlung in die stabile Form augenblicklich ein, wenn man die labile S. mit einigen Tropfen konz. HBr versetzt oder aber mit PCl_5 behandelt.

IV. Einw. der Hitze auf die α -Propyl- α -oxy-n.-valeriansäure: Die nach dem Verf. von RAFALSKY aus Propyljodid und Oxalester dargestellte Propyloxyvaleriansäure liefert beim Erhitzen unter n. Druck 2%, Dipropylketon, Kp. 144° (Semicarbason, F. 133°), 58%, labile α -Propyl- β -äthylacrylsäure, $C_3H_7 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOH$, Kp. 116°, erstarrt bei -80° noch nicht, 5%, α -Propyl- β , γ -pentensäure, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, und 5%, α -Propyl- γ -methylbutyrolacton. — Derivate der labilen α -Propyl- β -äthylacrylsäure: $C_3H_7 \cdot O_2Ca \cdot 2H_2O$, Nadeln. Äthylester, aus 7 g S., 5,5 g absol. A. u. 1,1 g H_2SO_4 , farblose Fl., Kp. 77–78°. Anilid, aus dem Äthylester, C_3H_7MgBr und Anilin, Krystalle aus PAe., F. 40–41°. β -Naphthylamid, Krystalle aus PAe., F. 104°. — Die stabile α -Propyl- β -äthylacrylsäure ist nur durch Einw. von Diäthylanilin auf α -Brom- α -propyl-n.-valeriansäureester zu erhalten. Die Einw. von P_2O_5 auf α -Oxy- α -propyl-n.-valeriansäureäthylester führt zu einem Gemisch von α -Propyl- β , γ -pentensäure mit nur wenig stabiler α -Propyl- β -äthylacrylsäure. α -Propyl- β -oxy-n.-valeriansäureäthylester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, aus α -Brom-n.-valeriansäureester u. Propanal in Ggw. von Zn, farblose Fl., Kp. 105°, liefert andererseits bei der Dehydratation mittels P_2O_5 ausschließlich α -Propyl- β , γ -pentensäure, Fl., Kp. 120–121°, erstarrt selbst bei -80° noch nicht, bezw. das korrespondierende α -Propyl- γ -methylbutyrolacton $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot O$, bewegliche, nach Minze riechende Fl., Kp. 109°; Hydrasinolacton, Nadeln aus Essigester, F. 138°. — Derivate der α -Propyl- β , γ -pentensäure: Chlorid, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$, Fl., Kp. 66–67°. Anilid, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lsg., Krystalle aus PAe., F. 72°. β -Naphthylamid, Krystalle aus Bal. + PAe., F. 117°. — α -Brom- α -propyl-n.-valeriansäureäthylester, durch Bromieren des Dipropylacetylchlorids und Eingießen des Reaktionsprod. in absol. A., Fl., Kp. 99–100°. Durch zweistündiges Erhitzen dieses Esters mit Diäthylanilin am Rückflußkühler u. Verseifen des resultierenden ungeättigten Esters vom Kp. 76–77° entsteht als Hauptprod. die stabile α -Propyl- β -äthylacrylsäure, Krystalle aus PAe., F. 36°, neben geringen Mengen des labilen Isomeren und etwas α -Propyl- β , γ -pentensäure. — Derivate der stabilen α -Propyl- β -äthylacrylsäure: Äthylester, $C_3H_7 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Fl., Kp. 83°. Chlorid, Fl., Kp. 74°. Anilid, aus dem Chlorid u. Anilin, Nadeln aus Bal. + PAe. F. 68°. β -Naphthylamid, Nadeln aus Bal. + PAe., F. 89°. — Die Umwandlung des labilen in das stabile Isomere erfolgt glatt durch Einw. von PCl_5 auf die labile S.; es entsteht das Chlorid der stabilen S., welches unter dem Einfluß von wss. Pyridinlsg. in die stabile S. selbst übergeht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 111–43. Mai.) DÜSTERBEHN.

D. M. Lichty, Die chemische Kinetik der Zersetzung von Oxalsäure in konzentrierter Schwefelsäure. (Kurzes Ref. nach Ztschr. f. Elektrochem. 12. 459; C. 1906. II. 596.) Nachzutragen ist: Der Temperaturkoeffizient der untersuchten Rk., des Zerfalls der Oxalsäure in konz. H_2SO_4 nach der Gleichung:



ist außerordentlich hoch und beträgt in verschiedenen konz. S. 3,35–4,42 pro 10° Temperaturdifferenz (genommen zwischen 25 und 70°). Zusatz von W. wirkt sehr stark verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit in konz. H_2SO_4 . Die Messung

der Zersetzungsgeschwindigkeit von Oxalsäure in konz. H_2SO_4 liefert daher eine äußerst empfindliche Methode zur Best. des Wassergehaltes konz. Schwefelsäure. Eine andere empfehlenswerte, einfachere, wenn auch nicht ganz so empfindliche Methode ist die Best. der spezifischen Leitfähigkeit der S., die, wie Vf. zeigt, die üblichen analytischen Methoden weit an Genauigkeit übertrifft. — Die Tabellen für die spezifischen Leitfähigkeiten konz. Schwefelsäure von einem Gehalt von 0,01—20%, H_2O bei 25, 45 und 70° sowie für die entsprechenden Geschwindigkeiten obiger Rk. müssen im Original nachgesehen werden.

In nicht sehr stark konz. H_2SO_4 (von einem Gehalt von 0,6% W. an) verläuft der Zerfall der Oxalsäure als monomolekulare Rk. In stark konz. Säure (bis zu einem Gehalt von 0,6% W.) ist der Verlauf nach den kinetischen Messungen offenbar ein komplizierter. Es scheint, daß der Zerfall hier über eine intermediäre

instabile Verb., vielleicht $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} > \text{O}$ oder: $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{O} \\ | \\ \text{CO}-\text{O} \end{array} > \text{SO}_2$, verläuft. Ein dem Minimum

der Leitfähigkeit konz. H_2SO_4 (cf. KNIETSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4069; C. 1902. I. 282) entsprechender Knickpunkt ist in der Kurve für den Einfluß des W. auf den Zerfall der Oxalsäure nicht vorhanden. (Journ. of Physical Chem. 11. 225 bis 272. März 1907. [Des. 1906.] Heidelberg. Phys.-chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab. und Ann Arbor. Mich. U. S. A.)

BRILL.

Richard C. Lord, *Eine Untersuchung der Kobaltdoppelmalonate*. Die Darstellung dieser Doppelsalze erfolgt durch Fällen von Co(OH)_2 aus Kobaltnitratlg. und Erhitzen des frisch dargestellten, gut mit W. ausgewaschenen und noch feuchten Co(OH)_2 -Schlammes am Wasserbad mit Malonsäure, Abfiltrieren vom Überschuß von Co(OH)_2 und Eindampfen der Lsg. zusammen mit einer äquivalenten Lsg. von Alkalimalonat. Beim langsamen Verdampfen der sauren Lsg. krystallisieren die Doppelsalze aus. Die Analyse der Salze geschieht, indem der Komplex durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder konz. HCl aufgebrochen, und in der Lsg. das Co elektrolytisch bestimmt wird.

Neutrales Kobaltmalonat, $\text{CoMal} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tiefrote, kleine Krystalle. D. 2,279, wl. in W. — Saures Kobaltmalonat, $\text{H}_2\text{CoMal} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B., wenn der Co(OH)_2 -Schlamm trocken ist. Fleischartene, krustenförmige Krystalle. Geht beim Lösen in W. in das neutrale Salz über. — Ammoniumkobaltmalonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CoMal} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 1,804. Löslichkeit bei 18° in W.: 10,61 g anhydriertes Salz zu 100 g Lsg. — Kaliumkobaltmalonat, $\text{K}_2\text{CoMal} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 2,234. Löslichkeit bei 18°: 4,26 g wasserfreies Salz zu 100 g wss. Lsg. — Rubidiumkobaltmalonat, $\text{Rb}_2\text{CoMal} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 2,131. — Cäsiumkobaltmalonat, $\text{CsCoMal} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 2,682. 14,23 g wasserfreies Salz in W. bei 18° zu 100 g Lsg. l.

Um festzustellen, ob und welche komplexen Ionen in den wss. Lsgg. dieser Doppelsalze vorhanden sind, werden ihre Leitfähigkeiten, sowie die Leitfähigkeiten von Alkalimalonaten allein und Kobaltmalonat allein gemessen. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit eines Doppelmalonats viel größer ist als die Summe der Leitfähigkeiten des Kobaltmalonats und des entsprechenden einfachen Alkalimalonats, und zwar wird die Differenz mit steigender Verdünnung größer. Es tritt also Komplexbildung ein, worauf übrigens schon die Farbänderung von Hellrot in Purpurrot deutet, die bei Zusatz von Alkalimalonat zu Kobaltmalonat eintritt. Da Co aus den Lsgg. in üblicher Weise gefällt werden kann, sind die Doppelsalze offenbar

bis zu einem gewissen Grad nach dem Schema $\overset{+}{\text{M}}_2 | \bar{\text{CoMal}}_2$ (M ein Alkalimetall) dissoziiert. Da aber Überführungsverm. zeigen, daß Kobalt sowohl zur Anode als

auch zur Kathode wandert, ist neben der erwähnten Ionisation auch noch ein kleiner Teil des Doppelsalzes in $\overset{+}{M}_2 \cdot \overset{+}{Co} | \overset{-}{M}_2$ dissoziiert.

Vers., durch elektrolytische Oxydation aus den Kobaltdoppelmalonaten *Kobaltdoppelmalonate* darzustellen, blieben erfolglos. Es scheint, daß sich grüne Alkali-kobaltmalonate bilden, aber dieselben konnten nicht isoliert werden, da sie an der Luft rasch in Kobaltosalze übergehen. (Journ. of Physical Chem. 11. 173—200. März. Kentucky. Anchorage.) BRILL.

A. Wohl, *Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure*. *Oxalessigsäure* galt früher als identisch mit Oxyfumarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$. Auf Grund des optischen Verhaltens schloß BRÜHL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 140; C. 94. II. 643) auf die Enolnatur des Oxalessigesters, während MICHAEL, FENTON u. JONES auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials die Ketoform annehmen zu müssen glaubten. — Vf. erhielt nun in Gemeinschaft mit OESTERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1139; C. 1901. I. 1272) aus dem Anhydrid der Diacetylweinsäure u. Pyridin bei 0° das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids,

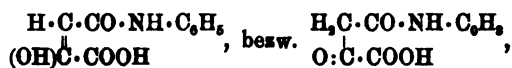
$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C} - \text{CO} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CO} > \text{O}, \\ \text{CH} \cdot \text{CO} > \text{O}, \end{array}$$

das bei der Zers. in wss. Lsg., je nach der Konzentration der dazu verwandten H_2SO_4 , zwei isomere Formen der Oxalessigsäure vom Zersetzungspunkte 152°, bzw. 184° ergab, die sich ineinander umwandeln ließen. — MICHAEL bestätigte später das Vorliegen der beiden isomeren Formen, die auch vom Methylester aus dargestellt werden können, hält jedoch nur die Ketoformel für richtig und erblickte in den beiden Formen eine besondere Art Isomerie, die nicht mit dem Verhältnis der Fumar- zur Maleinsäure zu vergleichen sei. — Vf. meint, daß bei der leichten Umwandelbarkeit solcher Formen die B. der S. aus dem Acetal $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ebenso gut mit der Enol-, wie mit der Ketoform vereinbar ist. Er hat dann in Gemeinschaft mit Lips, Freund und Claussner (vgl. die 4 folgenden Ref.) näher untersucht, ob die beiden isomeren Formen wirklich Oxymalein- u. Oxyfumarsäure darstellen. — Mit FeCl_3 werden die Lsgg. beider SS. in A. gleich schnell und gleich intensiv gefärbt. Ferner weist auf die Enolform das Verhalten gegen KMnO_4 hin; die Lsg. in W., sowie in Aceton wird sofort entfärbt, was auf den ungesättigten Zustand der S. schließen läßt. Auf Oxalessigester wirkt KMnO_4 in gleicher Weise, auf Acetessigester viel langsamer, auf Malonester gar nicht ein. Unter der Voraussetzung weiterer Bestätigung würde, da der symmetrischer gebaute Verb. gewöhnlich der höhere F. sukzessive, die S. vom F. 184° als *Oxyfumarsäure*, die vom F. 152° als *Oxymaleinsäure* aufzufassen sein. — Die Annahme, daß der oben erwähnte Pyridinkörper als Salz zu einer Enolform mit Säurecharakter, u. als Anhydrid zur Maleinsäurereihe gehören mußte, wurde bestätigt durch die Isolierung des zugrunde liegenden Oxymaleinsäureanhydrids vom F. 82—83°. Diese sehr hygroskopische Verb. geht unter Wasseraufnahme in die S. vom F. 152° über, die sich durch stärkere Mineralsäuren in die S. vom F. 184° überführen läßt, was vollkommen den bekannten Übergängen der malenoiden in die fumaroiden Form entspricht. Ferner ergab sich, daß die Umlagerung der S. vom höheren F. in die vom niederen, die früher durch Einw. von Pyridin erzielt wurde, allgemein zu erreichen ist durch Überführung der höher schm. S. in ein Salz: Beide Säuren liefern Salze, aus denen man durch Ansäuern die niedriger schm. S. erhält. Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit der Auffassung der SS. als Oxyfumar-, bzw. Oxymaleinsäure. Wenn auch Fumarsäure selbst nur durch wasserentziehende Mittel, bzw. hohe Temperaturen über das Anhydrid in Maleinsäure übergeht, so läßt sich diese Umwandlung über die Salze bei den substituierten Fumarsäuren doch leichter erreichen. Vf. erklärt die größere Begünstigung der fumaroiden Form durch Auf-

21*

hebung des negativen Charakters der Carboxylgruppe bei Überführung der S. in das Salz. Die Leichtigkeit des Überganges bei der Oxyfumar- und Oxymaleinsäure ist durch die Möglichkeit des intermediären Auftretens der Ketoform bedingt. Wegen der erwähnten Aufhebung des reaktiven Einflusses der neutralisierten Carboxylgruppe dürfte eine Begünstigung der Enolform für die Salze nicht mehr vorliegen, die demnach sehr wahrscheinlich, im Gegensatz zu den freien SS., der Ketoform angehören und deshalb nur in einer Form möglich sind. Entsprechend der allgemeinen Gesetzmäßigkeit, daß die B. der stabileren Formen über die labilen stattfindet, entsteht zunächst immer die labilere Enolsäure der Maleinreihe von niedrigem F. — Die Messung der *Leitfähigkeit beider Säuren* führte, da zurzeit kein passendes Vergleichsmaterial vorliegt, zu keinem verwertbaren Resultat. Vf. hofft, Schlüsse ziehen zu können, sobald die Leitfähigkeit für die Ester, Estersäuren u. Anilsäuren bestimmt ist. — Der die *Äthylenstereoisomerie kennzeichnende Unterschied im Energiegehalt* dürfte, falls der Reaktionswiderstand nicht wesentlich verschieden ist, zwischen zwei Formen die größere Umwandlungsgeschwindigkeit und leichtere Lösbarkeit bedingen. Bei Oxymalein- und Oxyfumarsäure ist nach den Erfahrungen über tautomere Formen für den Umweg über die Ketoform ein sehr geringer Widerstand anzunehmen. Zudem zeigt die Best. der *Verbrennungswärme* der beiden SS. eine beträchtliche chemische Potentialdifferenz, welche diejenige zwischen Fumar- u. Maleinsäure erheblich übersteigt (10,78:8,2 Cal.). — Die *refraktometrischen Konstanten* stimmen besser für die Enolformel. Erfahrungsgemäß zeigt auch hier das höher schm. Stereoisomere ein etwas höheres Brechungsvermögen. — Vf. kommt hiernach zu dem Schluß, daß die beiden Formen der Oxalelessigsäure Äthylenstereoisomere sind, und findet das besondere Verhalten der Oxyfumar- und Oxymaleinsäure durch ihre Zusammensetzung, namentlich aber durch die Möglichkeit der B. der Ketoform, hinreichend erklärt.

Bei *Einw. von Anilin auf das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids* bei 0° war seinerzeit unter CO₂-Entw. Brenstraubensäureanilid erhalten worden. Da die Oxalelessigsäure 2 Carboxyle verschiedener Funktion hat, so sind 2 strukturiomere Oxalelessiganilsäuren möglich. Eine derselben, von der Formel:



ist bereits von W. WISLICHENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1248; C. 91. I. 1076) dargestellt worden; die andere, bei obiger Rk. als Zwischenprod. angenommen, erhielt Vf. durch Einw. von Anilin auf das Pyridinsalz bei -15°. Es tritt keine CO₂-Entw. auf, und die Oxalelessiganilsäure kann in guter Ausbeute isoliert werden. Auch die voraussetzenden zwei stereoisomeren Formen ließen sich tatsächlich darstellen: die unter Anwendung verd. S. gewonnene Oxalelessiganilsäure vom F. 112° ist das Halbanilid der Oxymaleinsäure; sie wird durch stärkere SS. in das Halbanilid der Oxyfumarsäure vom F. 146° umgelagert. Die Salze beider Formen sind auch hier identisch und liefern bei der Spaltung die malenoide S. Die fumaroide Form läßt sich also auch in diesem Falle leicht umlagern. — Die SS. selbst sind ziemlich beständig; auch ihre Lagg. kann man unverändert bis zum Kp. erhitzen. Da aber dieselben SS. bei der Darst., selbst bei -13°, deutliche Zers. zeigen, so war zu prüfen, ob die Ursache hierfür im nascenten Zustande der Verb. zu suchen sei oder in der Wrkg. eines der Komponenten oder Zwischenprod. Die erstere Möglichkeit, welche die Annahme einer lokalen Überhitzung der reagierenden Moleküle bedingt, ließ sich experimentell nicht nachweisen; dagegen zeigte sich, daß die sonst beständige Lag. der S. bei Zusatz von *Anilin*, genau wie bei der Darst., schon bei -13° unter Abspaltung von CO₂ Zers. erleidet. Endprod. ist auch in

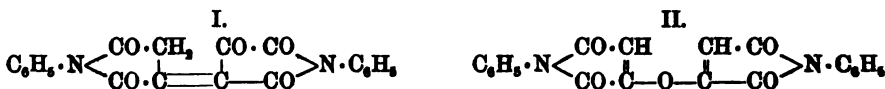
diesem Falle die *Brenstraubensäure*. Ferner wurde festgestellt, daß andere schwache Basen dieselbe Zers. bewirken, während starke Alkalien beständige Salze bilden. Beim *Pyridin* tritt Zers. ein bei 0°, bei *Dibenzylamin* erst beim Erwärmen. Ähnlich verhalten sich auch die beiden Formen der *Oxaleessigsäure* selbst. Bereits bei 10° beginnt ihre Zers. in alkoh. Lsg. bei Anilinsusatz. Da die hierbei zunächst entstehenden Salze identisch sind, so zeigen die beiden Formen keinen Unterschied in ihrem Verhalten. Wird statt Anilin *Toluidin* verwendet, so erhält man das primäre Prod. im krystallisierten Zustande. Dieses *Toluidinoacrylsäuretoluid*, das erst durch HCl unter Abspaltung des zweiten Moleküls Toluidin in das Brenstraubensäuretoluidid übergeht, mußte unter CO₂-Entw. aus einer *Toluidinverb. der Oxaleessigsäure* entstanden sein. Da für die Spaltung der Oxaleessiganilsäure durch Anilin ein gleicher Verlauf anzunehmen ist, so ist es erklärlich, daß die Oxymaleinanilsäure nascierend u. in isolierter Form mit Anilin bei derselben Temperatur CO₂ entwickelt. — Schließlich gelang dem Vf. die von WISLIGENUS vergeblich versuchte Darst. des *Anils* und *Tolids* der Oxymaleinsäure durch Arbeiten bei niedriger Temperatur, wodurch ein Eintritt der Acetylgruppe des verwendeten Acetylchlorids vermieden wurde. Werden an Stelle von Acetylchlorid andere wasserabspaltende Mittel benutzt, so erhält man höher molekulare Derivate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2282–93. 8/6. [15/4.] Danzig. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

A. Wohl und C. H. Lips, *Zur Kenntnis der Oxaleessigsäure*. Das *Pyridinsalz* der Oxymaleinsäureanhydrids (vgl. das voranstehende Ref.) wurde durch Umkrystallisieren aus Pyridin in schneeweißer Form vom F. 108° erhalten. Nach 1 1/2 Tagen war die Verb. schwach gelb und schm. bei 106°; sie lieferte bei Zers. mit 12% iger H₂SO₄: Oxymaleinsäure; mit 30% iger H₂SO₄: Oxyfumarsäure. — Das *Dibenzylamin* der Oxaleessigsäure, C₁₅H₁₅O₄N, wurde aus Oxyfumarsäure und Dibenzylamin in absol. A. dargestellt. Krystallmasse aus Aceton; F. 127–128° unter heftiger CO₂-Entw.; l. in Aceton; unl. in k. A. Beim Lösen in h. A. tritt Zers. ein. Vers., ein zweites Mol. Dibenzylamin einzuführen, mißlingen. Durch Behandeln mit verd. HCl erhält man Oxymaleinsäure. — Das gleiche Salz vom F. 127–128° wurde dann auch aus Oxymaleinsäure gewonnen, die es beim Ansäuern wieder zurückliefert. — Durch Einw. von HCl auf das Pyridinsalz in absol. ätherischer Lsg. bei –15° erhält man einen fast farblosen, stark hygroskopischen Sirup, der beim Anfeuchten mit W. plötzlich krystallisiert und sich dann als Oxymaleinsäure erweist. Vermutlich lag in dem sog. sirupösen Produkt ein Anhydrid der Oxymaleinsäure vor. — Die Oxymaleinanilsäure, C₁₅H₉O₄N, wurde aus dem Pyridinsalz und Anilin in absol. A. oder absol. Ä. bei –20° und darauffolgendes Ansäuern bereitet; aus viel sd. Bsl. umgelöst, schmolz sie bei 112–113° unter stürmischer Zers. Beim Umkrystallisieren aus Aceton und aus w. absol. A. wird der F. um einige Grade erniedrigt. — Na-Salz, fast farblos; F. 156–158° unter Zers.; l. in W. 1:20; wl. in absol. A. — Oxyfumaranilsäure, C₁₅H₉O₄N, ist aus dem Pyridinsalz und Anilin in absol. A. bei –20° u. Ansäuern mit 10fach normaler H₂SO₄ erhältlich. Fast farblos; F. 141–142° unter Zers. Kann aus Bsl. umkrystallisiert werden; Aceton erniedrigt den F. — Wird Oxymaleinanilsäure unter Anilinsusatz bei –20° in absol. A. gelöst, die Lsg. mit 10fach normaler H₂SO₄ gemischt und schnell ausgeäthert, so resultiert Oxyfumaranilsäure vom F. 141–142°. — Die Umwandlung von Oxyfumaranilsäure in Oxymaleinanilsäure geschieht in analoger Weise unter Anwendung von 5fach normaler HCl. — Die bei –20° hergestellte Lsg. der Anilsäure in A. beginnt sich unter CO₂-Abspaltung zu zers., sobald die Temp. auf –13° steigt. — Oxymaleindibenzylamidsäure, C₁₅H₁₁O₄N, aus dem Pyridinsalz und Dibenzylamin in absol. A. bei 60–70° und Ansäuern mit 5fach normaler HCl. Kry-

stalle aus sd. Bzl.; F. 147° unter starker Zers.; ll. in Aceton. In sd. wss. A. tritt Zers. ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2294–2300. 8/8. [15/4.]) STELZNER.

A. Wohl und W. Freund, *Über das Anhydrid und Anil der Oxymaleinsäure*. Das aus Diacetylweinsäureanhydrid gewonnene Pyridinsalz des *Oxymaleinsäureanhydrids* läßt sich durch Zerlegung mittels HCl in absol. äth. Lsg. in das freie Anhydrid, $C_4H_2O_4$, überführen, wenn für peinlichsten Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit Sorge getragen wird. Vff. beschreiben ausführlich die in dieser Hinsicht getroffenen Maßnahmen, sowohl bei der Darst. wie bei der Analyse des Anhydrids. Dasselbe bildet schwach gelbliche, außerordentlich hygroskopische Nadeln. Bei 82 bis 83° tritt Zers. ein; ohne klar fl. zu werden, geht bei dieser Temperatur das Anhydrid in einen festen Körper über, der bei 120° zu einer braunen Fl. schmilzt, die beim Erkalten nicht mehr erstarrt. Der Körper vom F. 120° ist noch nicht näher untersucht worden. — *Oxymaleinsäureanil*, $\begin{matrix} CH-CO \\ | \\ \text{C(OH).CO} \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$, aus Oxy-

maleinanilsäure u. Acetylchlorid bei 40–43°. Das Anil ist farblos, sein als Nebenprod. entstehendes Anhydrid rot. Jedoch geht der farblose Körper bei Zutritt von Feuchtigkeit oder beim Erhitzen auf 120° in ein schwach gelbliches Prod. über. Das Anil ist ll. in Aceton und Essigäther; unl. in CS_2 und Lg.; wird leicht aufgenommen von k. verd. Alkali. — Durch Anilin wird es in das bekannte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3350; 24. 1246; C. 90. I. 316; 91. I. 1076) *Anilidomaleinsäureanil*, $C_{16}H_{13}O_4N_2$, übergeführt. Krystalle aus viel A.; F. 232–233°. — *Acetyloxymaleinsäureanil*, $C_{13}H_9O_4N$; aus Oxymaleinanilsäure und Acetylchlorid oder aus Oxymaleinanilsäure, Acetanhydrid und wenig H_2SO_4 . Braune Krystalle aus CS_2 ; F. 126°. — *Xanthoxalanil*, $C_{10}H_{11}O_4N_2$, wurde zuerst von WISLICENUS (in noch unreinem Zustande) und kürzlich von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London 89. 1236. 1847; C. 1906. II. 1118) durch Einw. von Na und Essigester auf Acetanilid dargestellt. Mit Rücksicht auf die letzterwähnte Publikation teilen Vff. nur die erhaltenen wesentlichen Ergebnisse mit, stellen aber der Formulierung RUHEMANNs (I.) die Formel II. entgegen, für die mehrere Beobachtungen sprechen; doch müssen erst



weitere Verss., die RUHEMANN in Aussicht gestellt hat, die Entscheidung bringen. Die von den Vffn. aus Oxymaleinanilsäure und Acetylchlorid erhaltene Verb. tritt in 2 Modifikationen, einer gelben u. einer roten, auf. Die gelbe geht durch Reiben oder Erhitzen auf höhere Temperatur in die rote über, während diese sich beim Umkrystallisieren aus Eg. in die gelbe Modifikation zurückverwandelt. — *Anilidomaleinsäureanil*, $C_{16}H_{13}O_4N_2$, bildet sich durch Erwärmen von Xanthoxalanil mit Anilin auf 100°. Das gleichzeitig entstehende gelbe Anilidomaleinsäureanil wird mit viel A. extrahiert. Weißer Körper, der sich über 260° zers. und in den üblichen Lösungsmitteln unl. ist. — *Oxymalein-p-tolilsäure*, $C_{11}H_{11}O_4N$, aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids und p-Toluidin in absol. A. bei –15°; das Rk.-Prod. wird in 5-fach normale HCl eingegossen. Weiße M.; F. bei raschem Erhitzen 114° unter Zers.; letztere tritt bei langsamem Erhitzen schon bei 99° ein. Ll. in Ä., Aceton u. h. A.; unl. in W. u. CS_2 . — *Oxymaleinsäure-p-tolil*, $C_{11}H_{11}O_4N$, aus Oxymalein-p-tolilsäure und Acetylchlorid. Ist an feuchter Luft sowie beim Erhitzen beständiger als das Anil. — *Xanthoxaltolil*, $C_{11}H_{11}O_4N$. B. u. Eigenschaften der beiden Modifikationen analog denen des Xanthoxalanils. Das Bisoxymaleinsäure-p-tolilanhydrid schm. bei 263–264° unter Zers. — *p-Toluidoucrylsäure-p-tolimid*,

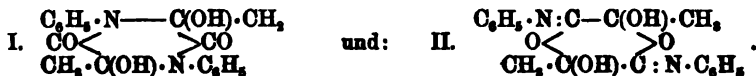
$C_{17}H_{15}ON_2$, aus dem Pyridinsalz und p-Toluidin in absol. A. bei 100°. Nadeln aus A.; F. 150°; ll. in Ä., Bzl., Aceton u. W. — *Brenstraubensäure-p-toluidid*, $C_{16}H_{11}O_2N$. Darst. ebenso, nur wird das Rk.-Prod. mit HCl erwärmt. Krystalle aus W.; F. 109°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2300—8. 8/8. [15/4.] Danzig. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.) STELZNER.

A. Wohl u. P. Claussner, *Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure*. Zunächst geben Vff. 2 empfehlenswerte Vorschriften für die Gewinnung der Oxaleinsäuren aus dem Pyridinsalz, die beide auf der Tatsache beruhen, daß Oxyfumarsäure, die von H_2SO_4 nicht angegriffen wird, in verd. H_2SO_4 wl. ist. Nach der ersten Methode wird das Pyridinsalz in konz. H_2SO_4 gelöst, nach der anderen in W.; durch Verdünnen bzw. Zugabe von H_2SO_4 , beides unter guter Kühlung, erzielt man dann Krystallisation der Säure. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Die Säure bildet ein rein weißes Krystallpulver vom F. 184°. Noch anhaftende H_2SO_4 kann durch bloßes Umkrystallisieren nicht entfernt werden. — Die nach dem Verf. von WOHL und OESTERLIN gewonnene niedrigschm. Säure zeigt den F. 146°, während MICHAEL 152° angibt. Diese Abweichung fand ihre Erklärung darin, daß der Säure vom F. 146° noch Spuren H_2SO_4 anhafteten. Wird die Lsg. in Ä. mit Barytw. geschüttelt, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Aceton u. Bzl. eine Säure vom F. 152°. — Vff. fügen hinzu, daß die FF. 184° bzw. 152° nur Geltung haben beim raschen Erhitzen und bei frisch bereiteten Säuren.

Die Best. der *Verbrennungswärmen* wurde in der BERTHELOTschen Bombe ausgeführt. Die Säuren wurden in Pastillenform von je ca. 2 g Substanz angewandt. Als Mittelwerte ergaben sich bei konstantem Volumen: Oxymaleinsäure = 286,58 Cal., Oxyfumarsäure = 275,78 Cal., so daß die Differenz der Verbrennungs-, bzw. Bildungswärmen 10,8 Cal. beträgt gegen 8,2 Cal. für Fumarsäure-Maleinsäure. Für konstanten Druck berechnen sich die Bildungswärmen: für Oxymaleinsäure = 230,3 Cal. und für Oxyfumarsäure = 241,1 Cal. — Für die Messungen der *Leitfähigkeit* wurde der Dreikugelapparat von M. CANTOR (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 922) benutzt. Aus den gewonnenen Versuchsreihen (17°) ergibt sich als Mittel: Oxymaleinsäure K = 0,2605 und Oxyfumarsäure K = 0,276. JONES u. RICHARDSON (Journ. Chem. Soc. London 81. 1158) fanden für „Oxaleinsäure“ K = 1,33, was sich Vff. dadurch erklären, daß genannte Forscher den Versuch mit einer bereits Essigsäure u. Oxalsäure enthaltenden Lsg. vorgenommen haben. — Die Messungen für die Best. der *Molekularrefraktion* erfolgten am Refraktometer von PULFRICH bei 20° und unter Benutzung der D-, C- und F-Linie. Als Lsgg. wurden 5,5%ige propylalkoholische u. 10%ige wss. verwendet. Vff. stellen die gewonnenen Mittelwerte u. die für die Enol- u. Ketoform berechneten in einer Tabelle zusammen. Die an sich geringen Unterschiede in den Mol.-Refrr. zeigen eine Anlehnung an den theoretischen Wert der Enolform. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2308—12. 8/8. [15/4.] Danzig. Org.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.) STELZNER.

A. Wohl u. L. H. Lips, *Über Amide der Brenstraubensäure*. Das zuerst von NEF (LIEBIGs Ann. 270. 300; C. 92. II. 475) aus dem Imidechlorid $CH_3 \cdot CO \cdot COCl : N \cdot C_6H_5$, durch Zers. mit W. hergestellte *Brenstraubensäureamid* ist unl. in Na_2CO_3 -Lsg., dagegen l. in Alkalien. Durch Ansäuern dieser Lsg. erhält man jedoch nicht die ursprüngliche Substanz zurück, sondern eine Verb. vom F. 196°, welche NEF als *polymeres Brenstraubensäureamid* auffaßte. Später (LIEBIGs Ann. 279. 79; C. 94. II. 309) wurde von BISCHOFF u. WALDEN diese Verb. als *bimolekular* charakterisiert; sie liefert durch Sublimation die *monomolekulare Verb.* zurück. Daß bei der Kondensation die Ketogruppe mitwirkt, wurde durch die Indifferenz des Polymeren gegen Phenylhydrazin dargetan. — Um über die Natur des bimolekularen Brens-

traubensäureanilids Aufschluß zu erhalten, haben Vff. das *Methylanilid* und das *Diäthylamid der Brenstraubensäure* nach WOHL u. OESTERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1146; C. 1901. I. 1272) dargestellt und gefunden, daß diese Körper, bei denen der H des Amins substituiert ist, der Kondensation nicht mehr fähig sind. Mithin ist das am N befindliche H-Atom an der Rk. beteiligt. Im Einklang mit dieser und den früher festgestellten Tatsachen, sowie mit der Beobachtung, daß der Körper als zweibasische S. fungiert, diaktieren Vff. für das polymere Brenstraubensäureanilid die folgenden beiden Formeln:

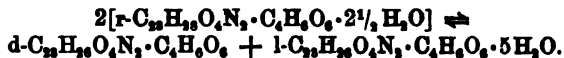


Formel II. erscheint ausgeschlossen, da eine solche Verb. in alkal. Lsg. hydrolytisch gespalten werden müßte. In der wahrscheinlicheren Formel I. wird der Säurecharakter der OH-Gruppen durch die beiden, an dasselbe C-Atom gebundenen reaktiven Gruppen $\cdot\text{CO}\cdot$ und $\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot$ bedingt.

Methylanilid der Brenstraubensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, aus dem Pyridinals des Oxymaleinsäureanhydrids und Monomethylanilin. Krystalle aus h. W.; F. 152—153°; all. in Chlf.; wl. in Bal. und Ä.; l. in Eg. Die Verb. ist monomolekular und wird auch durch Ausfällen der Lsg. in KOH erhalten. Wird durch Eindampfen mit wss. NH_3 nicht verändert; gibt mit FeCl_3 keine Rk. — *Diäthylamid der Brenstraubensäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, aus dem Pyridinals u. Diäthylamin in Bal. bei Zimmertemperatur. Schwach nach Pfefferminz riechende Fl.; $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 100°; ll. in k. W.; aus der Lsg. wird es beim Erwärmen ausgeschieden, ebenso durch festes Alkali. In wss. NH_3 in der Wärme l. — Daß im polymeren Brenstraubensäureanilid zwei durch Alkali ersetzbare OH-Gruppen vorhanden sind, wurde durch Titration bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2312—15. 8/6. [15/4.])

STELZNER.

Albert Ladenburg und Leo Fischl, *Über partielle Racemie*. (VI. Mitteilung; V. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1649; C. 1903. II. 123.) Einen neuen Fall von partieller Racemie liefert das saure traubensaure Brucin. Trägt man 1 Mol. Brucin in eine h. wss. Lsg. von 1 Mol. Traubensäure, so krystallisiert beim Erkalten ein Salz aus, dessen Säure sich optisch inaktiv erweist und die Zus. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hat. Erfolgt das Auskrystallisieren jedoch über 50°, so entsteht ein Salz von anderem Habitus, dessen Säure die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links dreht. Unterhalb 50° ist daher der Racemkörper, d. h. saures traubensaures Brucin, oberhalb 50° sind saures d-weinsaures u. saures l-weinsaures Brucin beständig. Das Racemat zerfällt also bei der Umwandlungstemperatur, die mittels der Löslichkeitsmethode genauer zu 44° gefunden wurde, in seine Komponenten:



Daß kein äquimolekulares Gemenge der beiden Bitartrate vorliegt, zeigt das spezifische Gewicht der 3 Salze und die ungleiche Löslichkeit in W. bei 20, 25, 35, 44 u. 56°. Das Racemat bleibt in seiner Löslichkeit auch auf Zusatz des d- oder l-Bitartrates gleich. — In neutraler Lsg. wird bei gewöhnlicher Temperatur die *Traubensäure durch Brucin* nicht in die Komponenten gespalten, sondern man erhält ein krystallisiertes, wahrscheinlich auch partiell racemisches Salz, dessen Säure vollkommen inaktiv ist und bei Temperaturen bis 100° und noch bei tieferen Temperaturen nicht gespalten werden konnte. Das Salz hat die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$. — Gegenüber LANDOLT („Über das optische Drehungs-

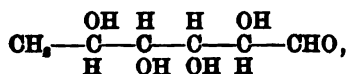
vermögen“) wird noch berichtet, daß es PASTEUR wahrscheinlich nicht gelungen sei, die Taubensäure mittels Brucin zu spalten, und die Ursache davon im partiell-racemischen Charakter des Salzes liegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2279—81. 8/6. [23/4.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

BLOCH.

Willy Mayer und B. Tollens, *Untersuchungen über die Fucose*. Die Fucose wurde in früher angegebener Weise aus *Fucus* isoliert; in den Mutterlaugen konnte Arabinose und Glucose nachgewiesen werden. 1. Oxydation der Fucose mit HNO_3 . Durch Erwärmen von 1 g Fucose mit 5 g HNO_3 , D. 1,15, im Wasserbade wird eine FEHLINGsche Lsg. schwach reduzierende, stark rechtsdrehende Fl. erhalten, welche keine Schleimsäure abscheidet. Weder die freie S., noch das Calciumsalz krystallisieren, das *Strontiumsalz*, aus der wss. Lsg. mit A. gefällt, hat die Zus. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Sr} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die zugehörige *Trioxylglutarsäure*, aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure isoliert, dreht rechts, das langsam krystallisierende Kaliumsalz bedeutend weniger links. Die S. dürfte mit der durch Oxydation der *d-Arabinose* erhaltenen Trioxylglutarsäure identisch sein. — 2. Darst. und Unters. der Fucohexonsäure. 15 g Fucose, 50 g HCN von 9,65% und etwas NH_3 färben sich in 4 Tagen unter fast völligem Verschwinden der Reduktionskraft braun; nach Verjagen des HCN -Überschusses wird mit 22 g Barytkrystallen erhitzt und nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit CO_2 u. Entfärben mit Blutkohle das *Bariumsalz der Fucohexonsäure* in silberweißen Blättchen gewonnen; es gibt an der Luft langsam Krystallwasser ab und hat, bei 100° getrocknet, die Zus. $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$. Die daraus durch H_2SO_4 abgeschiedene S. bildet einen Sirup, der langsam zu einem Brei mkr. Nadeln des *Fucohexonsäurelactons*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, erstarrt. Das Lacton krystallisiert aus A. in rechtwinkligen Tafeln, F. 160° (bei 152° Sintern), langsam l. in W., $[\alpha]_D^{20} = +33,3^\circ$. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$, kleine, tafelförmige Krystalle, ll. in W., unl. in A. — $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus den Mutterlaugen des Ba-Salzes erhält man durch genaues Ausfällen mit H_2SO_4 u. Neutralisieren mit CdCO_3 einen Sirup, der langsam in Nadelbüscheln erstarrt. — *Phenylhydrazid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$. Aus dem rohen, sirupösen Lacton bei mehrstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin in wss. Lsg. unter Zusatz von etwas Essigsäure in sehr geringer Ausbeute erhalten. Seideglänzende Blättchen aus viel A., F. 218° (214° Sintern); swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die heiß gesättigte Lsg. in Pyridin zeigt keine Drehung.

3. Oxydation der Fucohexonsäure. 5 g *Rhamnohexonsäure* lieferten bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,15) 2,3 g *Schleimsäure*. Bei der gleichen Behandlung wurde aus 0,5 g Fucohexonsäurelacton keine Schleimsäure erhalten, sondern nur Oxalsäure und eine andere S., deren Ca-Salz in Essigsäure l. war.

4. Konfiguration der Fucose. Aus dem Nichtauftreten von Schleimsäure bei der Oxydation der Fucohexonsäure einerseits und der B. einer rechtsdrehenden Trioxylglutarsäure durch Oxydation der Fucose andererseits ergibt sich, daß in der Fucose die Anordnung der OH-Gruppen eine andere ist, wie in der Rhamnose und eine ähnliche wie in der *d-Arabinose*. Daraus folgt die Konfiguration:



wobei zunächst noch die Anordnung um das C-Atom neben der CH_2 -Gruppe willkürlich ist. Die Formel ist ganz analog derjenigen der *l-Galaktose*, welche mit der Fucose auch eine auffallende Ähnlichkeit in der Stärke der Drehung besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2434—40. 8/6. [11/5.])

MEISENHEIMER.

Willy Mayer u. B. Tollens, *Über die quantitative Bestimmung der Fucose*

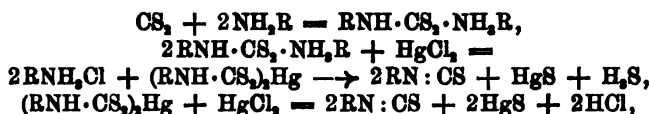
und der Methylpentosane. Die Fucose läßt sich wie die Rhamnose durch Dest. mit verd. HCl, D. 1,06, in Methylfurfuröl überführen u. als Methylfurfurölphloroglucid zur Wägung bringen; die erhaltenen Mengen des letzteren sind etwas geringer als bei der Rhamnose (ELLETT und TOLLENS, Journ. f. Landw. 53. 13; O. 1906. I. 834). Die Methode eignet sich zur quantitativen Untersuchung von Pflanzensstoffen, wobei dann der Fucosengehalt nach Tabellen aus der gefundenen Phloroglucidmenge berechnet werden muß. Bei Ggw. von Rhamnose muß der Rechnung eine Durchschnittstabelle zugrunde gelegt werden. Das von ELLETT u. TOLLENS angegebene Verf. zur Trennung der Methylpentosane von den Pentosanen ist auch beim Fucosan anwendbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2441—42. 8/6. [11/5.])

MEISENHEDMER.

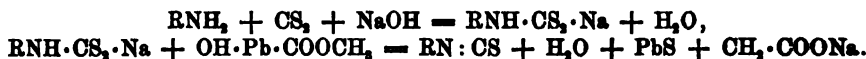
Willy Mayer u. B. Tollens, *Über die Bestimmung der Methylpentosane und über die Fucose*. (Vgl. die beiden vorsteh. Ref.) Nachzutragen ist folgendes: Aus der gefundenen Phloroglucidmenge berechnet sich die vorhandene Fucose nach der Formel: Fucose = 2,66 Ph. — 0,012 Ph. + 0,6 (in Milligrammen). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 620—30. Juni.)

MEISENHEDMER.

Marcel Delépine, *Thiosulfocarbamate der Metalle; Darstellung der Sulfocarbimide der Fettreihe*. Vf. hat das alte Verf. von HOFMANN u. PONZIO (Gas. chim. ital. 26. I. 323; C. 96. II. 89) zur Darst. der Sulfocarbimide:



in der Weise verbessert, daß er 1 Mol. Amin durch NaOH und das HgCl₂ durch Pb(OH)·COOCH₃, bezw. das im Handel befindliche Gemisch gleicher Mol. von ein- u. dreibasischem Bleiacetat ersetzt. Hierdurch wird die B. des Aminchlorhydrats und des H₂S, bezw. der HCl verhindert und die Möglichkeit geschaffen, alle Umsetzungen in wss. Lsg. vorzunehmen. Die B. der Sulfocarbimide vollzieht sich jetzt im Sinne folgender Gleichungen:



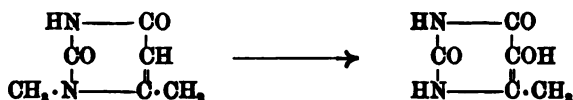
Man versetzt ein Gemisch desamins mit der 3—4fachen Menge W. allmählich unter Kühlen mit fließendem W. mit der theoretischen Menge CS₂ und NaOH, verdünnt die so erhaltene Lsg. mit 3—4 Teilen W., trägt in die Fl. etwas mehr als die theoretische Menge der in W. gel. Bleiacetate ein und erhitzt zum Sieden.

Man kann das NaOH durch KOH oder Ba(OH)₂ ersetzen. Beim Eindampfen dieser Thiosulfocarbamatlsg. erhält man gut krystallisierende, fettig ansiehende Salze, die sich zu doppelten Umsetzungen mit Metallsalzen eignen. Die Ferro-, Ferri-, Ni-, Co- und Mn-Salze insbesondere besitzen die Eigenschaft, sich mit auffallender Farbe in Ä., Chlf., Bzl. und CS₂ zu lösen. Viele dieser Metallsalze zersetzen sich mit sd. W. unter Abspaltung des Sulfocarbimids. Beständiger sind die mit den sekundären Aminen in analoger Weise dargestellten Thiosulfocarbamate. Bei diesen ist die Löslichkeit eine noch allgemeinere, so daß durch die B. der Thiosulfocarbamate die Möglichkeit gegeben ist, die Metalle vieler Salze mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels zu extrahieren. Am besten gelingt dies mit dem Na-Salz der Diisobutylthiosulfocarbaminsäure, indem die Unlöslichkeit der Metallthiosulfocarbamate in W. und ihre Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln mit der Komplexität des Mol. des sekundärenamins zunimmt. Die Salze des Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba und Mg werden durch (C₄H₉)₂N·CS₂·Na nicht gefällt, wohl

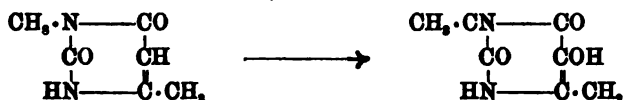
aber diejenigen des Ag, Tl, Zn, Cd, Hg', Hg'', Pb, Sn'', Cu, Fe'', Fe''', Ni, Co, Mn, UO₃, Au''', Sb, Bi, Be, Al, Cr, Ce, Nd, MoO₃, V₂O₅ (in HCl), Pt, Th; beim Be, Al, Cr scheint der Nd. lediglich aus Oxyd zu bestehen. Die Legg. einiger dieser Salze zeigen intensive, von denen der Mineralsalze verschiedene Färbungen. So sind die Legg. der Cu-Salze braun, der Ni-Salze grünlich, der Co-Salze grün, der Fe-Salze schwarsbraun, der Mn-Salze dunkelrot, der UO₃-Salze orangerot, der Bi-Salze gelb, der Nd-Salze blaßblau etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1125—27. [21/5.*])

DÜSTERBEHN.

Otto Hoesel, *Über Alkylderivate des Methyluracils*. (Mitgeteilt von Robert Behrend.) BEHREND und seine Schüler haben in früheren Arbeiten (LIEBIGS Ann. 333. 160; 337. 253; 343. 155; C. 1902. II. 889. 890; 1903. II. 349; 1906. I. 751) gefunden, daß bei der Oxydation der methylierten Methyluracile mit KMnO₄ die in α -Stellung befindliche Methylgruppe wegoxydiert wird, also α -Dimethyluracil

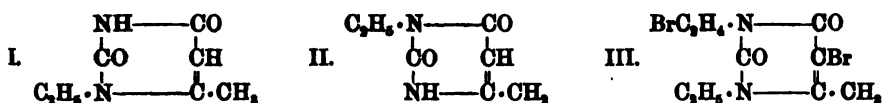


s. B. Oxymethyluracil liefert, während β -Dimethyluracil Oxy- β -dimethyluracil liefert.

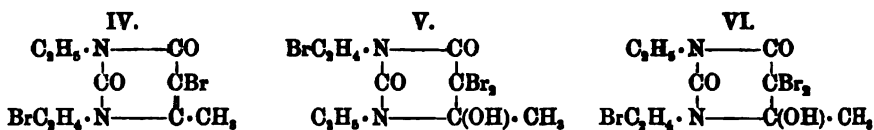


Ganz analog verhalten sich die äthylirten Derivate, und zwar konnte festgestellt werden, daß die Äthylgruppe in Form von Acetaldehyd wegoxydiert wird. Dagegen zeigten die Benzylmethyluracile ein abweichendes Verhalten. In ihnen wird stets die Benzylgruppe leicht oxydiert, doch scheint auch hier die in β -Stellung befindliche Benzylgruppe weniger leicht angegriffen zu werden.

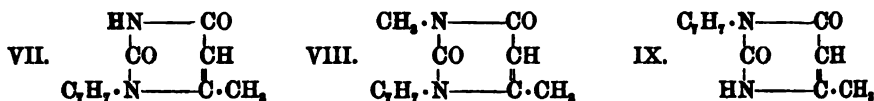
Befeuchtet man 84 g Methyluracil mit 50 ccm W., versetzt mit 20 g KOH in 25 ccm W., 2 l 95%igem A., erhitzt mit 37 g Bromäthyl u. verdampft schließlich, so entsteht *Diäthylmethyluracil* u. zwei isomere *Äthylmethyluracile*, die voneinander und von unverändertem Methyluracil durch Extraktion mit Chlf. (alle drei Äthyl-derivate I.), Ä. (Diäthylverb. I.), Krystallisation aus A. (α -Äthylverb.) und Verdampfen der Mutterlaugen (β -Äthylverb.) getrennt werden. — α -Äthylmethyluracil, C₇H₁₀N₂O₂ (I.). Lange, federartige Nadeln aus A. F. 195°. Liefert bei der Methylierung das schon bekannte α -Äthyl- β -dimethyluracil. — β -Äthylmethyluracil, C₇H₁₀N₂O₂ (II.). Mkr. Nadelchen aus W. F. 195° (wie die α -Verb.; das Gemisch beider schm. bei ca. 160°). Liefert bei der Methylierung das schon bekannte β -Äthyl- α -dimethyluracil. Das oben entstandene *Diäthylmethyluracil* konnte nicht zum Erstarrten gebracht werden (vgl. HOFFMANN, LIEBIGS Ann. 253. 68). Es wurde durch Verreiben mit 4 Atomen Brom in *Dibromdiäthylmethyluracil*, C₈H₁₁Br₂N₂O₂ (III. oder IV.), übergeführt. Würfelförmige Krystalle aus A. F. 121—122°; unl.



in h. W. Wird von NH₃ und heißer Kalilauge nicht angegriffen. Verreibt man dieses Verb. mit mehr Brom, so entsteht *Tribromoxydiäthylmethyluracil*, C₈H₁₁Br₃N₂O₂ + H₂O (V. oder VI.). Hellgelbes Pulver. Zers. sich bei 94—97°. Färbt sich beim Erwärmen mit NH₃ unter Bromabgabe rosa bis purpurn. Liefert beim Kochen mit absol. A. die Dibromverb. zurück.

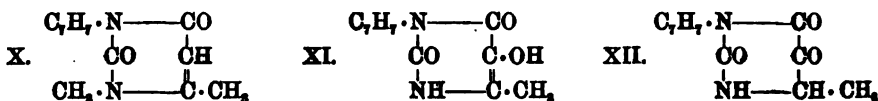


In analoger Weise liefern 84 g Methyluracil mit KOH und 42 g Benzylchlorid *Dibenzylmethyluracil* und zwei isomere *Benzylmethyluracile*. — α -Benzylmethyluracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ (VII). Mkr., sechseckige Blättchen aus absol. A., F. 232–233°; unl. in A., unl. in W. Liefert bei der Methylierung mit CH_3J , KOH und A. α -Benzyl- β -dimethyluracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (VIII). Sechseckige Blättchen aus Methylalkohol. F. 82°. — β -Benzylmethyluracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ (IX). Mkr., rechteckige Blättchen aus absol.

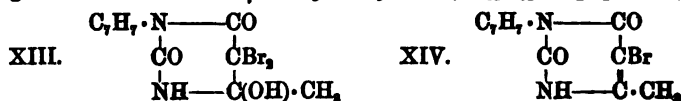


A. F. 174–177°; unl. in A., unl. in W. Liefert bei der Methylierung β -Benzyl- α -dimethyluracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (X.), das auch durch Benzilylierung von α -Dimethyluracil entsteht. Lange Nadeln aus absol. A. F. 159–161°.

Oxydiert man 4 g β -Äthylmethyluracil in 400 g W. mit 2,8 g KMnO_4 (1 Atom O) u. Eg. in 140 ccm W., so entsteht β -Äthylloxymethyluracil, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Krystalle aus W. Zers. sich bei 230°. — *Acetoxy- β -äthylmethyluracil*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadelchen. F. 189°. Bei der Oxydation von 4 g α -Äthylmethyluracil in 150 ccm W. mit 5,52 g KMnO_4 (2 Atome O) u. 1,5 g Eg. in 120 ccm W., so entsteht Acetaldehyd, Oxalursäure u. *Oxymethyluracil*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Krystallwarzen aus W. Zers. sich bei 220°. Oxydiert man 5 g β -Äthylmethyluracil in 500 ccm W. mit 10,3 g KMnO_4 (3 Atome O) in 3%iger Lsg., so erhält man Äthylloxalursäure u. Äthylacetylharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Krystalle aus absol. A. F. 123°. α -Äthylmethyluracil liefert bei der Oxydation mit 3 Atomen dieselbe Äthylloxalursäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, wie β -Äthylmethyluracil. Blättchen. F. 167–169°. α -Benzylmethyluracil ergibt bei der Oxydation mit 3 Atomen O Benzoesäure, Oxalursäure und Benzaldehyd; die in α -Stellung befindliche Benzylgruppe wird also leicht oxydiert. β -Benzylmethyluracil gibt bei der Oxydation mit 3 Atomen O eine Verb. von der Zus. des *Benzylloxymethyluracils*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ (XI?). Blättchen aus Methylalkohol. Zers. sich bei 220°; l. in Kalilauge, unl. in NH_3 . Da die Verb. jedoch mit FeCl_3 nicht die für die Oxymethyluracile charakteristische Blaufärbung gibt, liegt vielleicht die isomere Ketoverb. XII. vor. Daneben

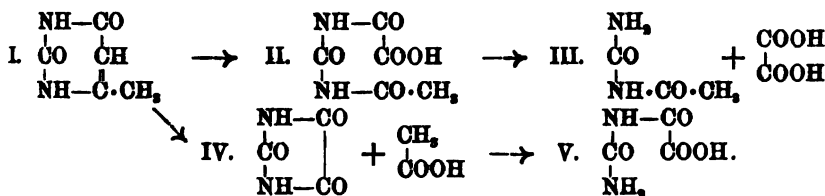


entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure, Oxalsäure, Oxalursäure und wahrscheinlich Spuren von Benzylloxalursäure. — *Dibromoxy- β -benzylmethyluracil*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (XIII.), entsteht analog dem Dibromoxymethyluracil aus β -Benzylmethyluracil beim Verreiben mit Brom. Weißes Pulver. Zers. sich bei 98–105°. Beim Kochen mit absol. A. geht es über in *Brom- β -benzylmethyluracil*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{N}_2$ (XIV.). Nadel-



chen. Zers. sich bei 238°. (LIEBIGS Ann. 353. 242–66. 4/5. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

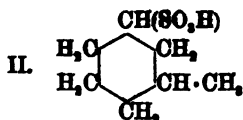
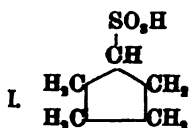
Gustav Offe, *Über die Oxydation von Uracilderivaten*. (Mitgeteilt von Robert Behrend.) Die Oxydation des *Methyluracils* (I.) mit 3 Atomen Sauerstoff aus Kaliumpermanganat gibt in der Kälte vorwiegend *Acetylharnstoff* (III.) u. Oxalsäure, in der Wärme hauptsächlich *Oxalursäure* (V.) u. Essigsäure. Als Zwischenprodd. entstehen bei der B. des Acetylharnstoffs *Acetoxalursäure* (II.), bei derjenigen der Oxalursäure *Parabansäure* (IV.) (vgl. LIEBIGS Ann. 343. 150; C. 1906. I. 749):



Die vorliegende Arbeit studiert den Einfluß von Substituenten auf den Verlauf der Oxydation. Es entstanden in allen Fällen dieselben Prodd. wie aus Methyluracil, doch ist das Mengenverhältnis von der Natur der Substituenten abhängig. Die Derivate mit negativen Substituenten (Br, NO₂) liefern in der Hitze u. in der Kälte vorwiegend Acetylharnstoff neben wenig Oxalursäure, während sich Aminomethyluracil wie Methyluracil verhält. Aus allen drei Körpern kann bei Abwesenheit von Alkali *Acetoxalursäure* erhalten werden. *Acetoxalursäure* liefert bei der Spaltung nur Acetylharnstoff und Oxalsäure, aber keine Oxalursäure; letztere muß also aus intermediär gebildeter *Parabansäure* entstehen.

Brommethyluracil liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ (2 Atome O) bei Ggw. von Alkali Acetylharnstoff, Oxalursäure und Acetoxalursäure, letztere jedoch nur bei Ggw. von 1 Mol. KOH, nicht bei Alkaliüberschuß. *Nitromethyluracil* lieferte ohne Ggw. von Alkali dieselben Prodd., in der Kälte vorwiegend Acetoxalursäure. *Aminomethyluracil* ergab in der Kälte Acetylharnstoff und Oxalursäure u. bei Ausschluß von Alkali Acetoxalursäure. *Isobarbitursäure* liefert bei der Oxydation ausschließlich Oxalursäure, bei Ausschluß von Alkali außerdem *Formyloxalursäure*. Das Kaliumsalz der letzteren S. läßt sich durch Krystallisation aus W. rein erhalten. C₄H₂N₂O₆K + 1/2 H₂O. Nadeln. Zersetzt sich bei 208,5° unl. in A. Das wasserfreie Salz zieht aus der Luft wieder W. an. Wird von h. Alkali unter B. von Oxalursäure zers. *Nitrowuracil* lieferte ebenfalls *Formyloxalursäure*. Am besten entsteht letztere bei der Oxydation von 4,9 g salzsaurem *Aminouracil* in 50 ccm W. mit 6,3 g KMnO₄ in 150 ccm W. in der Kälte. *Hydroxyxanthin* lieferte bei der Oxydation nur Oxalursäure. (LIEBIGS Ann. 353. 267–83. 18/5. [2/3.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

W. Borsche u. W. Lange, *Über einige neue schwefelhaltige, alicyclische Verbindungen*. Die Vff. haben auf dem gleichen Wege wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2706; 39. 392; C. 1905. II. 1092; 1906. I. 840) *B-Pentansulfosäure* (I.), *Hexahydrothio-l-m-sulfosäure* (II.) und *Hexahydrothio-m-kresol* (III.) dargestellt.



B-Pentanylbromid (*Cyclopentylbromid*); zur Darst. erhitzt man *B-Pentanol* mit der fünffachen Menge von konz. wss. HBr 1 Stde. lang auf 100°. K_{P₁₀₀} 136–139°.

— *R-Pentansulfosäure* (*Cyclopentansulfosäure*), $C_5H_9O_3S$ (I.); man verd. 22 g *R*-Pentylbromid mit 100 cem Ä., fügt 3,5 g Mg-Späne zu, sättigt unter Kühlung mit SO_2 u. oxydiert das entstehende *R*-pentylsulfinssäure Magnesium mit Permanganat; entsteht auch aus dem Sulfochlorid u. warmem W. Farblose, sehr hygroskopische Krystallmasse. — $C_5H_9O_3SK$; farblose Krystallblättchen (aus absol. A.). — *R-Pentansulfochlorid* (*Cyclopentansulfochlorid*); aus dem K-Salz der *R*-Pentansulfosäure, suspendiert in P.Ae. und PCl_5 . Farbloses, schweres Öl vom Geruch der Sulfochloride; gibt, gelöst in Ä., mit Anilin *R-Pentansulfanilid*, $C_{11}H_{15}O_3NS$, farblose, derbe Kryställchen (aus Bzl. + Lg.), Nadeln (aus verd. A.), verflüssigt sich bei $89,5-90,5^\circ$.

m-Chlorhexahydrotoluol; zur Darst. erhitzt man 3-Methyl-*R*-hexanol 5 Stunden lang mit der sechsfachen Menge rauchender HCl auf 100° . Kp_{760} $58-59^\circ$; gibt mit Ä., Mg und SO_2 , das Mg-Salz der Methyl-*R*-hexan-3-sulfinsäure, 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexyl und 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexylsulfoxyd. — *Methyl-R-hexan-3-sulfosäure* (*Methylcyclohexan-3-sulfosäure*), $C_7H_{13}O_3S + 2H_2O$ (II.); entsteht aus dem Sulfochlorid bei mehrtägigem Erwärmen mit W.; zur Darst. führt man 132 g *m*-Chlorhexahydrotoluol mit 750 cem Ä. u. 24 g angeätzten Mg-Spänen in das Mg-Salz der 3-Methylhexansulfinsäure über und oxydiert das K-Salz derselben mit Permanganat. Farblose, hygroskopische Nadeln (aus verd. A.), $F. 93-94^\circ$. — $C_7H_{13}O_3SK$; fettig sich anfühlende Blätter (aus W.), silberglänzende Krystallschuppen (aus absol. A.), die wss. Lsg. schäumt stark beim Umschütteln; gibt, suspendiert in Lg., mit PCl_5 *Methyl-R-hexan-3-sulfochlorid* (*Methylcyclohexan-3-sulfochlorid*), schwach gelbliches, in W. untersinkendes Öl, Kp_{14} $143-144^\circ$ unter geringer Zers. — 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexyl (3,3'-Dimethyldicyclohexyl); $Kp. 263-264^\circ$; mit Wasserdampf flüchtig. — 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexylsulfoxyd (3,3'-Dimethyldicyclohexylsulfoxyd), $(C_6H_{10} \cdot CH_2)_2SO$; gibt mit $KMnO_4$ 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexylsulfon (3,3'-Dimethyldicyclohexylsulfon), $C_{14}H_{26}O_2S = (C_6H_{10} \cdot CH_2)_2SO_2$; weiße Nadeln (aus A.), $F. 153^\circ$, unl. in Wasser. — *Hexahydrothio-m-kresol*, C_7H_9S (III.); entsteht in geringer Ausbeute aus Methyl-*R*-hexan-3-sulfochlorid, Sn u. HCl ; zur Darst. läßt man Schwefel auf Methyl-*R*-hexylmagnesiumchlorid einwirken. Farblose, stark lichtbrechende, durchdringend mercaptanartig riechende Fl.; ist leichter als W., $Kp. 172-174^\circ$; ll. in verd. $NaOH$; gibt in alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ einen weißen, mit Bleiacetat einen gelben, krystallinischen Nd. und mit HgO ein öliges, farb- und geruchloses Mercaptid, das sich beim Dest. im Vakuum unter Abscheidung von Hg u. HgS zersetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2220-25. 8/6. [29/4.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

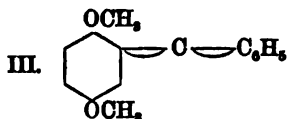
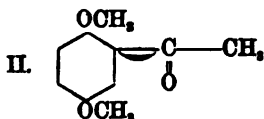
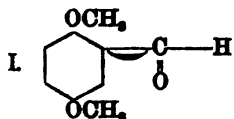
Hugo Kauffmann, *Die Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Erwiderung an Herrn Professor Hanitzsch*. 1. Vf. begründet, wie notwendig es war, daß er sich gegen den mero-chromo-Hydrochinondicarbonsäureester als gegen eine verkappte, modifizierte, neue Form des Chinondihydrocarbonsäureesters gewandt hatte. Auch macht er darauf aufmerksam, daß HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3101; C. 1906. II. 1408) allen echten Benzolderivaten die Fluorescenz abgesprochen hat, obwohl die zweifellos benzoiden Äthyläther des Hydrochinondicarbonsäureesters schön fluoreszierende Körper sind. Gelegentlich teilt er noch mit, daß die Lsgg. des Na-Salzes des Hydrochinondicarbonsäureesters rot fluorescieren, daß also auch diese Salze den wahren Benzolring enthalten. 2. Vf. weist nach, daß HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1572; C. 1907. I. 1685) ihn einige Male unrichtig zitiert hat. 3. Die hemmende Wrkg. der H-Ionen hat Vf. nicht „an sämtlichen“, sondern nur „an fast allen“ ihm zugänglichen Derivaten des Hydrochinondimethyläthers feststellen können. Daß auch die Fluorescenz der Ester und nicht nur die der SS. und Salze durch Mineralsäuren stark zurückgedrängt wird, beweist das Verhalten des Dimethylhydrochinonmonocarbonsäureesters und des 2,5-Dimethoxyacetophenons. 4. Nach der Vorschrift HANTZSCHS hergestelltes *resorcinindisulfosäures*

Sals zeigt keine Spur von Fluorescenz, wohl aber, wenn man das Resorcin zu stark mit H_2SO_4 erhitzt hat und das Sals nur oberflächlich reinigt. 5. Auch *brenscatechinulfocanres Sals* fluoresciert nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2338—40. 8/6. [1/5.])

LEIMBACH.

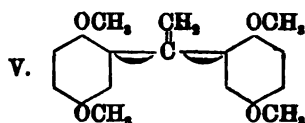
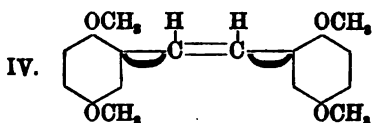
H. Kauffmann, Teilbarkeit der Valenz. (1. Mitteilung.) 1. Ist ein Luminophor, z. B. ein Benzolring, mit einem Fluorogen verbunden, dann besitzt die Substanz außer dem Vermögen, zu luminescieren, auch noch das, zu fluorescieren. — 2. Die kräftigsten Luminophore finden sich in farblosen Stoffen und können, wie z. B. in der Dimethylantranilsäure, durch schwache Fluorogene zur Fluorescenz angefacht werden. In farbigen, fluorescenzfähigen Verbb. ist der vorhandene Luminophor nur sehr schwach, das Luminescenzvermögen ist durch die herrschende Farbe gehemmt oder unterdrückt. Hier kann also Fluorescenz nur durch ein sehr starkes Fluorogen hervorgebracht werden. Beispiele sind die Safranine und Rosinduline. Es ergibt sich als allgemeine Regel, daß bei vergleichbaren Substanzen dasjenige Fluorogen, das sich in der intensiver und vertiefter farbigen Verb. vorfindet, das wirksamere ist. — 3. Starke Fluorogene sind auch starke Chromophore. — 4. Je vertiefter bei Stoffen mit gleichem Luminophor die Luminescenzfarbe ist, ein desto wirksameres Fluorogen hat die Fluorescenz zuwege gebracht. Die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, z. B. ist ein schwächeres Fluorogen als der Rest $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, weil Anthranilsäureester violett fluoresciert, o-Aminoisimtsäureester aber grün, also in vertiefterer Nuance. — 5. Sind Fluorogene um so wirksamer, mit je mehr Partialvalenz sie an den Ring des Luminophors geknüpft sind (LIEBIGS Ann. 344. 45), so folgt hier, daß die sehr starken Chromophore, wie sie in den kräftigsten Fluorogenen vorliegen, bei ihrer Bindung an einen Benzolring sehr viel Partialvalenz beanspruchen, und zwar um so mehr, je höher der Grad ihrer chromophoren Wirksamkeit ist. Man unterscheidet unselbständige Chromophore, die, an gewisse Ringe, etwa an den Benzolring gekettet, um so wirksamer sind, je mehr Partialvalenz bei ihrer Verkettung in Anspruch genommen ist, und selbständige Chromophore, welche Farbe entwickeln können, ohne Partialvalenz zu beanspruchen. Selbständige Chromophore vermögen schon in der aliphatischen Reihe Farbe hervorzurufen, so die Azo- und Nitrosogruppe, unselbständige Chromophore wirken vorzugsweise in der aromatischen Reihe. Zu ihnen gehören die Fluorogene, wie die Carboxylgruppe und ihre Abarten, die Carbonylgruppe und die Äthylenbindung.

6. Die *Nitrogruppe* ist ein Fluorogen, wie sich z. B. an der gelben Fluorescenz des Nitrohydrochinondimethyläthers und an der roten Fluorescenz des m-Nitro-p-toluidins zeigt. — 7. Die Ermittlung des Fluorescenzvermögens bei stärker und vertiefter farbigen Verbb. geschieht am einfachsten mit Hilfe einer Hg-Lampe, deren Licht man durch Vorhalten blauer Glasscheiben so lange filtriert, bis nicht fluorescierende gelbe und rote Körper schwarz erscheinen. — 8. *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* (I.) und *2,5-Dimethoxyacetophenon* (II.) fluorescieren, weil die freie Valenz des C der CO-Gruppe sich ungehindert dem luminophoren Hydrochinonring ergeben kann, während sie sich beim *2,5-Dimethoxybenzophenon* (III.) auf den Hydrochinon- und den Benzolring verteilen muß und darum keine sichtbare Fluorescenz hervorbringen kann.

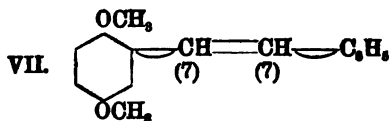
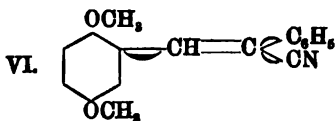


In den Formeln bedeutet ein dickerer Bogen eine stärkere, ein dünnerer eine schwächere Beanspruchung der Valenz.

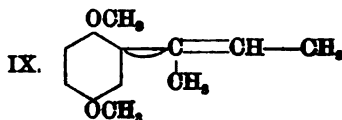
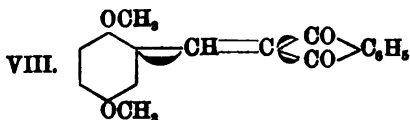
9. Ebenso fluoresciert *2,5,2',5'-Tetramethoxystilben* (IV.) in festem Zustand prächtig grün und selbst in sehr verd. Lsg. violett, weil die Äthylengruppe unter sehr starker Beanspruchung von Partialvalenz von den Ringen gebunden wird, während ein Vertreter des Diphenyläthylenschemas (V.), das *2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenylpropen*, höchstens in Aceton schwach violette Fluorescenz von äußerst geringer Intensität anzeigt.



10. *2,5-Dimethoxy-7'-cyanstilben* (VI.) ist in Übereinstimmung mit der Konstitution durch prachtvolle grünlichgelbe Fluorescenz ausgezeichnet, ähnlich der des Bariumplatineyanürs; seine gelbe Lsg. fluoresciert zumeist blau mit mäßiger, beim Abkühlen zunehmender Intensität. Die hellere Lsg. in Lg. u. Ä. fluoresciert mehr violett, die alkoh. Lsg. fluoresciert grünstichig. *2,5-Dimethylmethoxystilben* (VII.) müßte nach der Theorie der Partialvalenzen zum mindesten fluorescenzschwach sein. Das *2,5-Dimethylmethoxy-7-methylstilben*, bei dem die Verhältnisse nicht anders liegen können, ist in der Tat ein gelbes Öl, dessen schwach grünliche Fluorescenz nur hinter der Blauscheibe beobachtbar wird, dessen Lsgg. aber meist nicht fluorescieren. Seine alkoh. Lsg. fluoresciert schwach violett.



11. *2,5-Dimethoxybenzalindandion* (VIII.) bildet orangerote Nadeln von prächtiger ziegelroter Fluorescenz, die in Ä. und Bzl. gel. gelbgrün, in Chlf. grünstichig gelb, in Benzoesäureester gelb, in Aceton und i-Butylalkohol rotstichig gelb, in A. und Eg. gelbroth fluorescieren. Es erklärt sich das mit der starken Beanspruchung des in 1²-Stellung befindlichen C-Atoms, womit die Farblosigkeit und die nur in alkoh. Lsg. auftretende schwach violette Fluorescenz des *2,5-Dimethoxy-1²-methopropenylbenzols* (IX.) in guter Übereinstimmung steht.

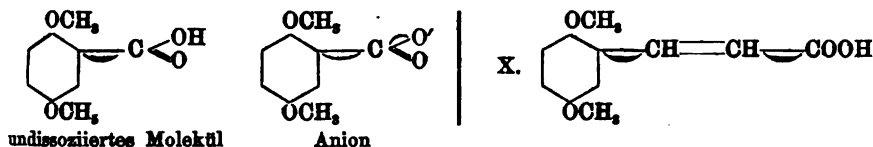


12. *2,5-Dimethoxyzimtsäure* (X.), ist in festem Zustand schwach gelblichgrün u. fluoresciert intensiv bläulichgrün. In Ä. fluoresciert sie sehr kräftig violett, in Lg. violett, in Bzl., Benzoesäureester, Chlf., Aceton blauviolett, in A. himmelblau, in Eg. blaugrün, enthält also in Übereinstimmung mit der Verteilung der Valenzen ein viel wirksameres Fluorogen als *2,5-Dimethoxy-1²-methopropenylbenzol* (IX.). Daß auch die Gruppe $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ im Einklang mit der Theorie der Partialvalenzen mit mehr Valenz an den Hydrochinonrest geknüpft ist als die Gruppe COOH , geht daraus hervor, daß *2,5-Dimethoxybenzoesäure* im Gegensatz zu *2,5-Dimethoxyzimtsäure* farblos ist und in Alkoholen, Eg. und W. stark violett, in Aceton, Chlf., Bzl. und Ä. schwach violett fluoresciert.

13. Es läßt sich ganz allgemein sagen, daß die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ein weniger wirksames Fluorogen ist als die Gruppe $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Veresterung scheint

den fluorogenen Charakter eines Chromophors zu steigern. Das mit einem größeren Betrag von Valens verknüpfte Chromophor erweist sich als das kräftigere.

14. Die Salzbildung der Carbonsäuren ist mit einer Aufhellung der Körperfarbe und einer Wanderung der Fluorescenz von größeren zu kleineren Wellenlängen verknüpft, woraus folgt, daß der Akt der Salzbildung die Wirksamkeit des Fluorogens vermindert. Mit anderen Worten: durch die Ionisation vermindern sich die fluorogenen Eigenschaften des Carboxyls. Es steht das mit der Theorie im Einklang, nach der die bei der Ionisation freiwerdende O-Valens einen Teil der Partialvalens des Carboxylkohlenstoffs binden und dem Hydrochinonrest entziehen muß:



Durch die Ionisation scheinen die Carboxylgruppe und die sie enthaltenden Chromophore eine erhebliche Einbuße auch ihrer chromophoren Eigenschaften zu erfahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2341—52. 8/6. [1/5.]) LEIMBACH.

Hugo Kauffmann und Karl Burr, *Derivate des Hydrochinondimethyläthers*. Die nachstehend beschriebenen Verbb. zeigen sämtlich die Wirksamkeit der *Methoxylgruppe als Auxochrom*. *2,5-Dimethoxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CHO$. B. bei 4-stdg. Durchleiten von trockenem HCl-Gas durch eine eiskalt hergestellte Mischung von 20 g Hydrochinondimethyläther, 18 g Bzl., 15 g wasserfreie Blausäure und 10 g $AlCl_3$ -Pulver bei 35—40° und nachfolgender Wasserdampfdest. Ausbeute bis 45%, der Theorie. Aus W. F. 51°. Sll. in fast allen Mitteln außer W. — *2,5-Dimethoxy-7'-cyanstilben*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C(ON) \cdot C_6H_5$. B. beim Schütteln einer k. Lsg. von 10 g Benzyleyanid und 18 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd in 36 ccm A. mit einigen ccm 50%ig. NaOH. Ausbeute 19 g kleiner intensiv gelber Nadeln, F. 69°, unl. in W., wl. in Lg., sonst ll. In dissoziierenden Lösungsmitteln gelb mit grünblauer Fluorescenz, in den anderen fast farblos mit violetter Fluorescenz. — *2,5-Dimethoxybenzalindandoin*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C[CO]_2 C_6H_4$. B. Aus 8 g Diketohydrinden und 10 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd in 100 g A. auf dem Wasserbad in 2 Stunden. Ausbeute 15 g statt 16,2. Aus viel A. orangefarbene Nadeln, F. 149°, unl. in W., swl. in k., wl. in w. A. mit gelbroter Farbe, ll. in Bzl., wl. in Ä. u. Lg., swl. in k., ll. in h. Eg. Die gelb bis gelbroten Lagg. fluorescieren von Gelb in den dissoziierenden, bis Grün in den übrigen Mitteln.

2,5-Dimethoxysimsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$. B. Aus 5 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 8 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Na-Acetat in 8 Stunden bei 180°. Ausbeute 3,5 g. Glänzende, weiche, gelblich-grüne Nadeln, F. 147°. Wl. in k., l. in h. W., ll. in den gewöhnlichen Mitteln, in Alkalien, u. mit braungelber Farbe unzers. in konz. H_2SO_4 . *Äthylester*, stark lichtbrechende, schwach gelblichgrüne, blau fluorescierende Fl. Kp_{760} 216° (unkorr.), D_{20}^{25} 1,1357, fast unl. in W., wenig gefärbt mit prächtiger Fluorescenz, ll. in organischen Mitteln, gelb, löslich in konz. H_2SO_4 . — *2,5-Dimethoxybenzalmalonsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C(COOH)_2$. B. Aus 4 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3 g Malonsäure und 1,5 ccm Eg. in 6 Stunden auf dem Wasserbad. Klare, gelbe, grün fluorescierende prismatische Krystalle, F. 188° unter Zers., wl. in W., Chlf., Bzl. u. Lg., l. in Aceton, ll. in A. u. Eg. zu mehr oder minder gelb gefärbten Lagg., die nur schwach u. etwas grün- u. gelblichiger fluorescieren als die entsprechenden Lagg. der

Dimethoxysimtsäure. Die Lsg. in verd. NaOH ist farblos mit blauer Fluorescenz im Sonnenlicht. Die gelbe, alkoh. Lsg. fluoresciert im Tageslicht blau und wird auf Zusatz von Alkalien farblos mit violetter Fluorescenz.

2,5-Dimethoxybensalsemicarbason, $C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Lange, feine Krystallnadeln von rein weißer Farbe, F. 208° nach vorheriger Verflüssig. Swl. in Ä. und k. A., l. in h. A. zu einer w. und k. violett fluoreszierenden Lsg., all. in Eg., gleichfalls violett fluoreszierend. — *2,5,2',5'-Tetramethoxydibenzalasin*, $C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5(OCH_3)_2$. B. Aus dem wss. Destillat des Aldehyds mit wss. Hydrazinsulfatlag. Glänzende, gelbe Nadelchen, F. 160°, die hoch über F. erhitzt verpuffen. Swl. in k. A., l. in h. A. u. Ä. Mit SS. entstehen rote Salze von roter Fluorescenz. — *2,5-Dimethoxybensalanilin*, $C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Aldehyd und Anilin. Stark lichtbrechendes, dickes, gelbes Öl, $K_{D_{20}} 239^\circ$ (unkorr.). $D_{20}^{25} 1,1422$. Unl. in W., all. in organischen Mitteln. Selbst nicht fluoreszierend, zeigt der Körper in seinen Salzen prächtige, gelbe Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2352–58. 8/6. [1/5.])

LEIMBACH.

Hugo Kauffmann und Karl Burr, *Über das 2,5,2',5'-Tetramethoxystilben*. B. 35 g Hydrochloroindimethyläther und 21 g Chloral in 25 g Eg. gel., versetzt man unter Eiskühlung mit 220 g konz. H_2SO_4 , beläßt einige Zeit in Eis, gießt die gelbe M. dann auf Eis, zerreibt den sich zusammengeballt abscheidenden weißen, weichen Körper mit A. zu einem Pulver u. krystallisiert dieses mehrfach aus A. um. 20 g des scharf bei 123° schm. Kondensationsprod. löst man in 100 g A., kocht sie unter allmählichem Zusatz von 100 g Zn ca. 45 Stunden lang und extrahiert das Reduktionsprod. mit Ä. als ein sehr schwer erstarrendes, hellgelbes, prächtig blau fluoreszierendes Öl. Die schließlich daraus erhaltene Krystallmasse läßt sich leicht mit A. auswaschen und liefert dann, aus A. umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln, F. 99°, von blauer Fluorescenz. Die Farbe dieses Tetramethoxystilbens beweist, daß die Methoxygruppe ein Auxochrom ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2358–60. 8/6. [1/5.])

LEIMBACH.

A. Guyot, *Über die Kondensationsprodukte des Oxalsäureäthylesters mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. (Forta. von S. 143.) Zur Darst. des *p*-Dimethylaminophenylglykolsäureäthylesters, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, versetzt man eine Lsg. von 80 g $AlCl_3$ in 150 g Ä. rasch unter Rühren mit einer Lsg. von 30 g Oxalsäureäthylester und 49 g Dimethylanilin in 150 g Ä., vers. die M. nach beendigter Rk. durch Eis, hebt die äth. Schicht ab, konz. sie nach dem Trocknen und entfernt das überschüssige Amin durch Wasserdampf; gelbe Blättchen aus A., F. 95°. Ausbeute 60%. Als Nebenprod. bildet sich *Tetramethyldiaminodiphenylglykolsäureäthylester*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2COH \cdot COOC_2H_5$. Um die letztere Verb. als Hauptprod. zu erhalten, gibt man zu einem Gemisch von 30 g Oxalsäureester, 80 g Dimethylanilin und 100 ccm Ä. auf einmal eine Lsg. von 81 g $AlCl_3$ mit 200 ccm Ä., versetzt die M. nach beendigter Rk. mit 500 ccm Ä. und versetzt sie unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung mit Eis. Die wss., grünblau gefärbte Schicht enthält den gesamten Glykolsäureester als Chlorhydrat gel.; durch aufeinanderfolgenden Zusatz von $ZnCl_2$ und NaCl fällt man ihn als Chlorsinkverb. in goldkäuferfarbigen Nadeln aus. Die indigoblaue wss. Lsg. dieser Chlorsinkverb. vers. sich an der Luft spontan unter Abscheidung des freien Esters; farblose, durchscheinende Prismen aus sd. A., F. 112°, die sich an der Luft rasch gelb färben, l. in Eg. mit indigoblauer Farbe. Kondensiert sich in neutraler oder saurer wss. Lsg. mit den tertiären aromatischen Aminen zu *Triphenylmethanderivaten*. Löslich in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe; bei 140° bildet sich *Tetramethyldiaminobenzophenon*, F. 172°, unter Abspaltung von CO.

Um zum *Hexamethyltriaminotriphenyllessigsäureäthylester*, $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_3\text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, zu gelangen, versetzt man ein Gemisch von 6 g Oxalsäureester u. 70 cc Dimethylanilin auf einmal mit einer Lsg. von 30 g AlCl_3 in 80 g Ä., vers. das Reaktionsprod. nach einer Stunde mit Eis, bringt das $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Natronlauge in Lsg. u. entfernt das überschüssige Amin durch Wasserdampf. Während der Dest. kristallisiert die neue Verb. aus; farblose Krystalle aus sd. Ä., F. 176° , ll. in Bal. und dessen Homologen, wl. in k. Ä., Ä. und Lg. Löslich in konz. H_2SO_4 ohne Färbung; bei 140° tritt Entw. von CO u. B. von *Krystallviolett* ein, welch letzteres sich nach dem Verdünnen und teilweisen Neutralisieren durch NH_3 als Sulfat in goldkäuferfarbigen Prismen abscheidet. — Hexamethyltriaminotriphenyllessigsäureäthylester entsteht ferner: durch Kondensation von Dimethylaminophenylglyoxylessigsäureäthylester mit Dimethylanilin in Ggw. von POCl_3 oder AlCl_3 , durch Kondensation von Tetramethyldiaminodiphenylglykolsäureäthylester oder Tetramethyldiaminodiphenylaminocessigsäureäthylester mit Dimethylanilin bei 100° in essigsaurer oder salzsaurer Lsg., ferner bei der Kondensation von Äthylaldehydchlorid mit Dimethylanilin bei 100° ohne Anwendung eines Kondensationsmittels; als Hauptprod. bildet sich im letzteren Falle Dimethylaminophenylglyoxylessigsäureäthylester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1120—23. [21/5.].) DÜSTERBEHN.

S. F. Acree u. J. M. Johnson, *Studien über Katalyse: Die Umlagerung von Acetylhalogenaminobenzolderivaten in Halogenacetanilinderivate*. Acetylchloraminobenzol lagert sich bei Ggw. von HCl in p-Chloracetanilid um, ist aber unter alkal. Lagg. beständig. BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 21. 366; 22. 290) hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung mit dem Quadrate der Säurekonz. wächst, und daß die Rk. monomolekular zu sein scheint. Vff. fanden, daß die katalytische Wirkung der S. in der Hauptsache nicht durch die Ggw. von H-Ionen bedingt wird, daß vielmehr die S. sich mit Acetylhalogenaminobenzol unter B. einer anderen Verb. vereinigt, die in das Halogenacetanilid umgelagert wird:



Acetylchloraminobenzol u. HBr geben p-Bromacetanilid u. HCl, und dasselbe Prod. entsteht aus Acetylbromaminobenzol und HCl. Dies wird dadurch veranlaßt, daß Brom schneller in den Benzolring wandert, als Chlor. Chlor und Brom bewirken die Umwandlung von Acetylchloraminobenzol in Lg.-Lsg. innerhalb weniger Sekunden. Quantitative Messungen haben gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung von Acetylchloraminobenzol durch HBr annähernd tausendmal so groß ist, wie die für HCl derselben Konz. Da Lagg. von H_2SO_4 , HCl, HBr, Essigsäure die gleiche Konz. der H-Ionen besitzen, aber verschiedene Geschwindigkeitskonstanten geben, kann die katalytische Wirkung nicht direkt von der Konz. der H-Ionen abhängig sein. Die Rk. zwischen HBr u. Acetylchloraminobenzol ist 2. Ordnung, die durch HCl veranlaßte 1. Ordnung. (Amer. Chem. Journ. 37. 410—13. April. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Ludwig Ramberg, *Über Platinverbindungen von Phenylisonitril und Benzonnitril*. Vf. berichtet unter Hinweis auf die Arbeit K. A. HOFMANN'S u. G. BUGGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1772; C. 1907. I. 1740) über von ihm 1903 in schwedischer Sprache veröffentlichte Unterss., aus denen hervorgeht, daß die von den genannten Autoren beschriebene violette Verb. $\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{O}$ keineswegs der gelben Benzonnitrilverb. $\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ gegenüber gestellt werden darf, sondern daß sie wahrscheinlich einer nur wenige Repräsentanten zählenden Reihe von Platinverb. angehört, während die isomere farblose Isonitrilverb. als wahres Analogon der Benzonnitrilverb. aufzufassen ist.

I. Verbb. von Phenylisonitril. 1. Violette Verb. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Cl}_2]_x$. Darst. durch Zusatz einer wss. Emulsion von Phenylisonitril in kleinen Portionen zu einer Leg. von überschüssigem K_2PtCl_6 unter Schütteln. Der Nd. wird mit W. u. A., dann mit Aceton, zuletzt mit Chlf. gewaschen. Die scheinbar amorphe, blauviolette Verb. ist in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zers. l. Auf $110\text{--}115^\circ$ erhitzt, wird die Verb. zunächst lavendelblau, dann gelblichweiß, indem sie in die isomere Form übergeht. Es läßt sich nicht entscheiden, ob die Verb. mit der unten erwähnten, prosentisch gleich zusammengesetzten polymer oder metamer ist. Bemerkenswert ist, daß die zunächst gebildete blauviolette Form schwerer l. ist als die stabile farblose, in die sie übergeht. — 2. *Dichlorbisphenylisonitrilplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Cl}_2$. B. durch Kochen der violetten Verb. mit dem 70–80-fachen Gewicht Chlf., farblose, glänzende Krystalle, die bei $257\text{--}258^\circ$ schmelzen. Mol.-Gew. 434 bis 468, berechnet 471,9. Monosymmetrisches Krystallsystem $a:b:c = 1,1113:1:0,8391$, nach Strandmark, wie die folgenden kristallographischen Angaben. Löslich in Chlf., unl. in W. — *Braunviolette Verb.*, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Br}_2]_x$, aus Phenylisonitril und Kallumplatinbromür wie das Chlorid als amorphes Pulver. — Durch Kochen des vorigen mit Chlf. *Dibrombisphenylisonitrilplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Br}_2$, in farblosen, glänzenden Krystallen mit F. 245° . Monosymmetrisch, tafelförmig, zuweilen prismatisch, $a:b:c = 1,1303:1:0,8496$. — 5. *Dijodbisphenylisonitrilplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{J}_2$. Durch Eintragen der aus dem Chlorid mit konz. H_2SO_4 gewonnenen Substanz in wss. KJ-Lsg. gelbe, große, monosymmetrische Krystalle, $a:b:c = 0,554:1:0,369$, bisweilen haarfeine Nadeln mit F. 241° . Die erwärmte Chlf.-Lsg. scheidet mit J purpurrote, fast schwarze Nadeln des Hexajodids, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{J}_6$, ab. — *Dinitrobisphenylisonitrilplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2(\text{NO}_2)_2$, durch Eintragen einer Emulsion von Phenylisonitril in kleinen Portionen in eine wss. Lsg. von Kaliumplatinonitril und Umkrystallisieren des orangegelben Nd. aus A. u. etwas Aceton. Lange, gelbe, haarfeine Nadeln, die an der Luft unter Verlust von Aceton bald dunkelrot, bei $100\text{--}110^\circ$ wieder gelb, beim Erkalten wieder rot werden, in A. u. Chlf. swl. sind. — Wird das feingepulverte Chlorid mit konz. H_2SO_4 übergossen u. die Temperatur auf $85\text{--}90^\circ$ gesteigert, so wird bis $100\text{--}110^\circ$ HCl entwickelt, bei 150° beginnt die Entw. wieder, bei 190° tritt Zers. ein. Erhitzt man nur bis $110\text{--}115^\circ$, so erhält man farblose Nadelchen noch unbekannter Zus., die durch KCl-Lsg. das Chlorid zurückbilden.

II. Verbb. von Benzonitril. 1. *Dichlorbisbenzonitrilplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Cl}_2$. Durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit K_2PtCl_6 auf $60\text{--}70^\circ$ blaßgelbe, bei $219\text{--}220^\circ$ zers. Prismen oder Blättchen, die in h. Benzonitril ll. sind, dann beim Erkalten gelbe Nadelchen der gleichen Zus. liefern, die ebenfalls bei $219\text{--}220^\circ$ schmelzen, aber in Aceton löslicher sind. — Leitet man Cl_2 in eine Chlf.-Lsg. des Chlorids, so erhält man einen gelben Nd. der Zus. $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Cl}_4$, der swl. ist. F. $114\text{--}115^\circ$ unter Zers. — 2. *Dibrombisbenzonitrilplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Br}_2$. Durch Erhitzen von Benzonitril mit einer Leg. von K_2PtCl_6 u. KBr, aus Aceton orangegelbe Tafeln oder Prismen mit F. $218\text{--}220^\circ$, ll. in kochendem Benzonitril, daraus feine, goldgelbe Prismen mit gleichem F., aber löslicher in Aceton. Durch Br gibt das Bromid in Chlf.-Lsg. einen roten, swl. Nd. der Zus. $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Br}_4$.

Die Unters. hat gezeigt, daß die Pt-Verbb. des Phenylisocyanids zu den beständigsten komplexen Pt-Verbb., wie Pt-Ammoniak u. Cyanverb. gehören, während die des Benzonitrils weit weniger beständig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2578–88. 8/6. [13/5.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

H. W. Brouler, W. H. Friedemann u. J. Mai, *Zur Kenntnis der Diazoxime*. Läßt man Diazoverbb. auf Oxime bei Ggw. von Alkalien einwirken, so entstehen Körper, die zunächst kurz als „Diazoxime“ bezeichnet werden. Für diese wurde

zusächst die Formel z. B. $C_6H_5 \cdot N \equiv N \cdot O \cdot N \equiv CH \cdot C_6H_5$ angenommen, doch zeigte sich dann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1685), daß 2 Mol. Oxim sich mit einem Mol. Diazohydrat unter Austritt von einem Mol. W. verbinden. Die Vff. versuchen nun, die Konstitution der genannten Verbb. aufzuklären. Die Diazoxime entstehen nicht aus Isodiazoverbb. Die Verb. $C_{11}H_{11}N_4O_2$ aus Acetoxim und p-Diazotoluolhydrat zers. sich beim Erwärmen in N, N_2O , p-Toluidin, Aceton, Acetoxim und p-Diazotoluolimid. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht p-Toluidin, Isopropylamin und Hydroxylamin, bei der Zers. mit Mineralsäuren Aceton, Acetoxim und p-Diazotoluolimid. Die Verbb. zeigen sauren Charakter. Die Vff. stellen für die Verb. $C_{11}H_{11}N_4O_2$ aus Acetoxim und Diazobenzolhydrat mit Vorbehalt die Formel $(CH_3)_2C \equiv N - O - N \cdot C_6H_5$, $(CH_3)_2C \equiv N - N \cdot OH$ auf. (LIEBIGS Ann. 353. 228—41. 4/5. [15/2.]) POSNER.

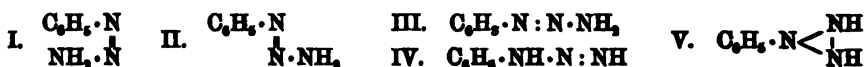
Otto Dimroth, *Über das Phenyltriazon (Diazobenzolamid)*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3905; C. 1907. I. 114.) Während es unter bestimmten Bedingungen (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2328; C. 1905. II. 466) gelingt, aus Benzoldiazoniumsalzen und Methylamin das Methylphenyltriazon, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$, zu gewinnen, entstand bei allen Vers. mit *Benzoldiazoniumsalz* u. *Ammoniak* lediglich das *Bi-diazobenzolamid*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_2NH$. Dagegen gelang die Darst. des gesuchten *Phenyltriazons (Diazobenzolamids)* durch Reduktion von *Diazobenzolimid (Phenylasid)*, $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} N \\ | \end{smallmatrix}$. Vf. benutzte als Reduktionsmittel eine Lösung von

Zinnchlorür in *HCl*-haltigem *Äther*, die selbst bei sehr tiefer Temperatur noch energisch einwirkt und das empfindliche Prod. durch Abscheidung als Zinndoppelsalz weiterer Veränderung entzieht. Arbeitet man bei -18° unter den vom Vf. genau angegebenen Bedingungen, so gewinnt man das *Zinndoppelsalz des Phenyltriazons* direkt in kristallinischer Form; die sehr zersetzliche Substanz zerfällt beim Übergießen mit W. oder Ä. sofort unter N-Entw. und ist auch in trockenem Zustande nicht haltbar; saugt man die äth. Mutterlauge ab und versucht, den Rest des Ä. im Luftstrom zu verjagen, so tritt heftige Explosion ein. Die freie Base scheidet sich bei langsamem Eintragen des Zinndoppelsalzes in mit Ä. überschichtete, auf -18° abgekühlte, 20%lg. NaOH ab und wird am besten über die *Kupferverb.* $C_6H_5 \cdot N_3HO$ gereinigt. Diese erhält man durch Schütteln der äth. Leg. des Phenyltriazons mit ammoniakalischer Cuprochloridlsg. bei -15° als leuchtend gelbe, körnige Krystalle von rhombischem Querschnitt, die man mit W., verd. Essigsäure, W., Ä. und Ä. auswäscht. Ausbeute etwa 70% der Theorie; mehr als 10 g Phenylasid auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam. Das Kupfersalz ist in W. unl. und in fast allen organischen Solvensien wl.; bei raschem Umlösen aus ca. 800 Tln. sd. Bd. kann man es in gelben, prismatischen, stark elektrischen Krystallen erhalten, die sich einige Zeit aufbewahren lassen, aber beim Erhitzen verpuffen. Alkalien greifen das Salz nicht an, auch Essigsäure und verd. eiskalte H_2SO_4 zers. es nur langsam; HCl spaltet dagegen sofort in CuCl und Phenyltriazon, das hierbei aber momentan in Anilin + N₂ zerfällt; beim Aufstreuen auf konz. H_2SO_4 zerfällt sich das Phenyltriazonkupfer unter Feuererscheinung und Rauchtentw.; die ammoniakal., sowie die intensiv gelbe Pyridinlsg. werden vom Luftsauerstoff rasch zerstört; Na₂S fällt das Kupfer erst in der Wärme als Sulfid, Cyankalium bewirkt dagegen schon in der Kälte glatte Zerlegung. — *Phenyltriazonsilber* fällt als blaßgelber, aus mkr. Nadelchen bestehender Nd. aus, wenn man eine auf -15° abgekühlte äth. Leg. der freien Diazooaminoverb. mit ammoniakal. Silberlsg. schüttelt; es färbt sich auch im Dunkeln rasch bräunlich u. verpufft nach einigen Minuten unter Hinterlassung

von metallischem Silber; NH_3 , noch leichter NaOH , reduzieren das Salz ebenfalls zu Metall, wobei Geruch nach Diazobenzolimid auftritt.

Das freie *Phenyltriazin* gewinnt man durch Zerlegen der Kupferverb. mittels ätherüberschichteter wss. KCN-Lsg. von -18° und möglichst rasches Verdunsten der Ä.-Lsg. als Krystallmasse, die man durch Aufnehmen in sehr wenig stark gekühltem Ä., rasches Trocknen mit Na_2SO_4 und Ausfällen des Filtrats mit PAe. reinigen kann. Stark glänzende, zugespitzte Blättchen, die bei 50° unter Gasentw. schm.; durch Übergießen mit Ä. oder Säuren, sowie nach wenige Minuten langem Trocknen zerfällt die Base quantitativ in *Anilin* u. *Stickstoff*; relativ am längsten hält sie sich in dünner Schicht auf Ton ausgebreitet, weil in diesem Falle das den Zerfall besonders begünstigende Anilin, in dem Maße, wie es entsteht, sofort aufgesaugt wird. Unter diesen Bedingungen beginnt jedoch nach etwa 5 Min. eine lebhafte Bewegung der M. unter Zersplitterung der größeren Krystalle und B. eines samtartigen Polsters winziger undentlicher Kryställchen, die aus einem schon bei 40° schm. *Isomeren* bestehen. Letzteres geht durch Lösen in Ä. von -18° und Ausfällen mit PAe. wieder in die hochschm. Form über, die unter PAe. längere Zeit unverändert haltbar ist.

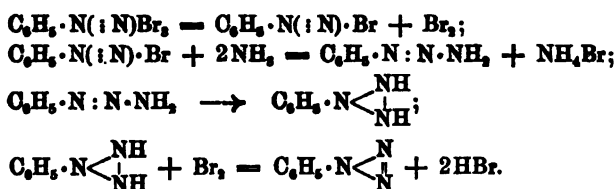
Bei der Beurteilung der Frage nach der Konstitution dieser beiden Isomeren kommen: 1. Polymorphie oder physikalische Isomerie, 2. chemische Isomerie, und zwar Stereoisomerie im Sinne der Formeln I. u. II. oder Desmotropie (Formeln III. bis V.) in Betracht. — Polymorphie erscheint, obwohl unter Umgehung der flüssigen Phase die Umwandlung erfolgt, hier ausgeschlossen, weil das tiefer schmelzende



Isomere das beständigere ist, und die Umwandlung bei einer in der Nähe des F. liegenden Temperatur nicht rückgängig zu machen ist; das Kennzeichen der physikalischen Isomerie, welches in der Identität der Lsgg. beider Isomeren liegen würde, fehlt ebenfalls, denn bei den Phenyltriazinen ist die Rückverwandlung des bei 40° schm. Körpers in das Prod. vom F. 50° abhängig von der Art des Solvens: sie gelingt z. B. nicht durch Abdunsten der äth. Lsg., sondern nur unter der Mitwirkung von PAe.; ferner ist auch die Beständigkeit des Phenyltriazins vom Solvens abhängig: A. wirkt schon bei sehr niedriger Temperatur zersetzend, wo Ä. noch unverändert l., und in Lg. scheint die Base auch bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbar zu sein. Es handelt sich demnach um chemische Isomerie, und zwar vermutlich im Sinne der Formeln III. u. V. Nach ersterer reagiert das Phenyltriazin mit Phenylisocyanat unter B. von *N-Phenyl-N-benzolasoharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in Ä. von -18° ; gleichzeitig entsteht hierbei infolge der partiellen Spaltung der Diazoaminverb. unter Freiwerden von Anilin der schwerere I. *symm. Diphenylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Das neue Harnstoffderivat krystallisiert aus Bzl. in verfilzten, stark elektrischen Nadelchen; F. 141° unter Gasentw.; unl. in W.; all. in Chlf.; ll. in k. A., h. Bzl.; sl. in Ä.; beim Erwärmen mit verd. HCl erfolgt Spaltung unter N-Entw. und Auftreten von Phenylisocyanatgeruch; aus der gelben (wohl unter desmotroper Umlagerung entstandenen) Lsg. in verd. NaOH fällt überschüssiges Alkali das Na-Salz in gelblichen Nadeln. Das Ag-Salz scheidet sich beim Durchschütteln der äth. Lsg. des Harnstoffs mit ammoniakal. Ag-Lsg. amorph ab, wandelt sich aber bei längerem Stehen unter der Mutterlauge in blaßgelbe Nadelchen um; swl. in organischen Solvensien, außer in h. Epichlorhydrin, aus welchen es in Prismen krystallisiert; beim Erhitzen brennt es ab; mit CH_3J setzt es sich nur langsam um. Dagegen entsteht der vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 677; C. 1905. I. 730) schon aus Methylphenyltriazin + Phenylisocyanat ge-

wonnene *N'-Methyl-N-phenyl-N'-benzolasoharnstoff*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, leicht aus Phenylbenzolasoharnstoff, CH_3J und $NaOCH_3$ in Methylalkohol; Krystalle aus wenig absol. A.; F. 104°. — Bei der Oxydation mit alkal. Silberlag. oder Natriumhypobromit reagiert das Phenyltriazen als Hydrazoverb. (V.) u. liefert *Phenylasid*, das man leicht durch Umwandlung in *1,4-Diphenyl-5-aminotriazol* mittels Benzyleyanid und Na-Äthylat in A. charakterisieren kann; das Triazol schm. nicht, wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4058; C. 1903. I. 167) angegeben, bei 169°, sondern bei 179°. — Mit Benzaldehyd liefert Phenyltriazen unter N-Entw. *Benzalanilin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

Die Beobachtung, daß Phenyltriazen so leicht zum Phenylasid zu oxydieren ist, macht es wahrscheinlich, daß die bekannte *Darstellungsmethode der Diazoimide aus Diansoniumperbromiden* in folgenden 4 Phasen verläuft:

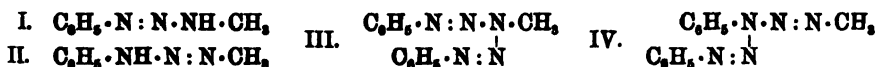


Vf. will das neue Reduktionsmittel: Zinnchlorür-Chlorwasserstoff in Ä. auch bei den alkylierten Aziden und bei der Stickstoffwasserstoffsäure selbst erproben; in letzterem Falle sollte das *Triazen* (*Prosen*), $NH : N \cdot NH_2$, bzw. *Cyclotriazan*,

$NH \begin{array}{c} NH \\ | \\ NH \end{array}$, entstehen; da jedoch die Beständigkeit der Triazene vom Diphenyl-(Diazoaminobenzol) zum Monophenylderivat bereits so erheblich abnimmt, ist voraussehen, daß der Stickstoffwasserstoff N_2H_4 außerordentlich labil sein dürfte u. mit allergrößter Leichtigkeit in Ammoniak und Stickstoff zerfallen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2376–89. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

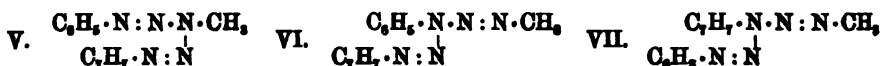
O. Dimroth, M. Eble und W. Gruhl, *Über die Tautomerie der Diazoaminverbindungen*. Das *Methylphenyltriazen* (DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 874; C. 1905. I. 730) kann seinem Verhalten nach die Formel I. oder II. haben, denn mit Phenylisocyanat und bei der Acylierung liefert es ausschließlich Derivate von I., während die quantitative Spaltung in Anilin, Stickstoff u. Ester des Methylalkohols bei der Einw. von SS. für II. spricht. Die vermutete Tautomerie mußte sich nun durch Darst. und Spaltung von Derivaten der Formel $C_6H_5 \cdot N(B) \cdot N : N \cdot CH_3$ sicherstellen lassen. Je nachdem das Methylphenyltriazen die Formel I. oder II. besaß, mußte z. B. das Benzoldiazoniumderivat Formel III. oder IV. haben,



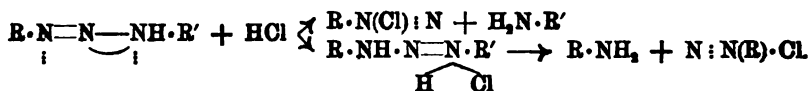
zwischen welchen durch die Spaltung mittels Säuren zu entscheiden war. Bei dem von GOLDSCHMIDT und BADL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 933) angewendeten Kochen mit verd. H_2SO_4 ergibt diese Rk. allerdings nur ein komplexes, keine sicheren Rückschlüsse auf die Konstitution des Prod. zulassendes Gemisch; beim Arbeiten mit alkoh. H_2SO_4 oder HCl unterhalb 0° läßt sich jedoch eine völlig glatte Zerlegung in je 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid, Anilinchlorhydrat, Methylchlorid und Stickstoff erzielen.

Dieses Resultat schien für die unsymm. Formel IV. zu sprechen, deren Zustandekommen dann so zu deuten war, daß die primär aus $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ u. $NH_2 \cdot CH_3$

entstehende Verb. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot OH$, erst nach voraufgehender Isomerisation zu $C_6H_5 \cdot NH : N : N \cdot CH_3$ mit dem zweiten Mol. Diazoniumsalz reagierte. Zur Entscheidung führte schließlich die folgende Überlegung: Wenn die Bisdiazaminoverbb. symmetrisch konstituiert sind, muß z. B. aus Toluoldiazoniumchlorid + Methylphenyltriazen das gleiche Prod. V. entstehen, wie aus Benzoldiazoniumchlorid + Methyltolyltriazen. Wenn die Bisdiazaminoverbb. dagegen unsymmetrisch gebaut sind, so mußte bei ersterer Kuppelung der Körper VI. und bei letzterer der Körper VII. resultieren. Bei vorsichtiger Spaltung mit SS. waren dann aus VI. Toluoldiazoniumchlorid, Anilin, CH_3Cl und N_2 , aus VII. aber Benzoldiazoniumchlorid,



Toluidin, CH_3Cl u. N_2 zu erwarten. Als dann einige Bisdiazaminoverbb. mit ungleichen Radikalen auf dem beiden, in Rede stehenden Wegen synthetisiert wurden, erwiesen sie sich in den Eigenschaften u. bei der Spaltung als identisch; hieraus, sowie aus dem Fehlen der Isomerie folgt die symmetrische Konstitution der Bisdiazaminoverbb. im Sinne der allgemeinen Formel $Ar \cdot N : N \cdot N(R) \cdot N : N \cdot Ar'$. — Ihre Spaltung mit SS. verläuft demnach in 2 Phasen: Unter Abspaltung des einen Arylasoreses entsteht ein Triazen, welches seinerseits dann unter N-Entw. zers. wird. — Bestüglic der Konstitution des Phenylmethyltriazens und analoger Verb. ergibt sich dann der weitere Schluß, daß dieses Triazen nicht nur bei der Einw. von Phenylisocyanat und bei der Acetylierung, sondern auch bei der Kuppelung mit Diazoniumsalzen als $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$ reagiert, also nicht zu den tautomeren Substanzen zu rechnen ist. — Behufs Erklärung des Verlaufes der Spaltung mit HCl kann man annehmen, daß sich zunächst das Additionsprodukt $C_6H_5 \cdot NH \cdot NCl \cdot NH \cdot CH_3$ bildet, welches dann je nach den Versuchsbedingungen überwiegend in $C_6H_5 \cdot N_2Cl + CH_3 \cdot NH_2$ oder aber in $CH_3 \cdot N_2Cl + C_6H_5 \cdot NH_2$ zerfällt. Auch mit Hilfe von THIELE'S Theorie der Partialvalenzen ist der Vorgang zu verstehen:



Die Addition von HCl erfolgt also an den Enden der Stickstoffkette, u. zwar wird man bei den fettaromatischen Triazen voraussetzen dürfen, daß infolge des positiven Charakters der Alkylgruppen das negative Chlor ganz vorwiegend dasjenige N-Atom aufsuchen wird, an welchem bereits das Alkyl haftet. Falls diese Hypothese zutreffend ist, muß es gelingen, auch bei rein aromatischen Diazaminoverbb. durch Einführung stark positiver oder negativer Substituenten in den einen Kern die Spaltung in eine bestimmte Richtung zu leiten.

Im Zusammenhang hiermit stand die Frage nach dem Fehlen von Isomeren bei der B. gemischter Diazaminoverbb.; so war z. B. zu erwarten, daß, während aus Benzoldiazoniumchlorid + Toluidin in wss. Lsg. das gleiche Prod. wie aus Toluoldiazoniumchlorid + Anilin entsteht, aus Arylasiden und Organomagnesiumsalzen isomere Triazene $R \cdot N : N \cdot NH \cdot R'$ u. $R' \cdot N : N \cdot NH \cdot R$ darstellbar sein würden. Dies ist jedoch nicht der Fall: Aus Phenylasid + Tolylmagnesiumbromid erhielten Vff. dasselbe Phenyltolyltriazen wie aus Tolylasid + Phenylmagnesiumbromid. Auch die direkt aus dem Ä. auskristallisierenden Brommagnesiumverbb. der Triazene waren bereits identisch, so daß die Umlagerung nicht, wie dies bisher bezüglich des Verlaufes der älteren Synthese geschehen ist, auf den Einfluß des dissoziierenden Lösungsmittels oder die intermediäre B. von Additionsprodd. zurückzuführen ist.

— Die Konstitution der Diazoaminoverbb. ließ sich durch Anlagerung von Phenylisocyanat und Spaltung der entstehenden Harnstoffe $R:N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot R'$ oder auch direkt durch Spaltung der Triazene selbst mit HCl in der Kälte feststellen. Auch bei den Diazoaminoverbb. kompliziert sich die Zers. beim Kochen mit verd. HCl , so daß NOELTING u. BINDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3004) zu der irrigen Anschauung kommen konnten, die Diazoaminoverbb. reagierten hierbei tautomer als $R:N:N \cdot NH \cdot R'$ u. $R':N:N \cdot NH \cdot R$. — Als komplizierender Vorgang ist hierbei auch die von GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2189), SCHRAUBE u. FRITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 287; C. 96. I. 596), sowie HANTZSCH und PERKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1412; C. 97. II. 296) gemachte Beobachtung im Auge zu behalten, daß beim Vermischen eines Diazoniumchlorids mit einem Amin in k. saurer Lsg. langsam eine Umsetzung nach folgender Gleichung eintritt:



I. Fettaromatische Triazene. *Methyl-p-tolyltriazene*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$, aus p-Tolyllazid + $CH_3 \cdot MgJ$; Tafeln aus Ä.; F. 81,5°. — Die Ag-Verbindung, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Ag$, läßt sich aus Chlf. + Lg. krystallinisch erhalten. — *Methyl-p-bromphenyltriazene*, $C_6H_4Br \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$, aus p-Bromphenylazid + $CH_3 \cdot MgJ$; Krystalle aus Lg.; F. 86–86,5°. — *Methyl-p-phenyltriazene*, $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$, aus p-Phenetylazid + $CH_3 \cdot MgJ$; F. 73°.

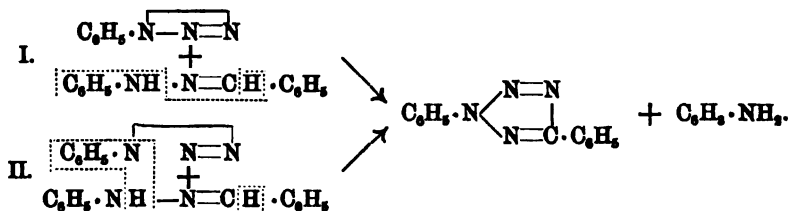
II. Bisdiazoaminoverbb. Zur Darst. werden die mit Soda genau neutralisierten Lsgg. der Diazoniumsalze allmählich zu dem in viel A. gel. Triazen hinzugegeben, wobei man die Temperatur stets unter 0° hielt; nach 2–3-stünd. Stehen im Kältegemisch wurde dann mit W. verd. und der getrocknete Nd. aus A. umkrystallisiert. Zur Spaltung wurde mit alkoh. H_2SO_4 2–3 Stdn. bei 0° digeriert, die entstandene Diazoverb. mit alkal. β -Naphthollsg. gekuppelt, aus dem bei 100° getrockneten Azofarbstoff das Amin mit Ä. extrahiert und als Acetylderivat identifiziert. — *Benzolaso-p-toluolasomethylamin*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wurde aus Methylphenyltriazene + p-Toluoldiazoniumchlorid, sowie aus Methyl-p-tolyltriazene + Benzoldiazoniumchlorid hergestellt. Gelbe Nadeln aus A.; F. 84,5°. In einem Vers. erhaltene, schon bei 76° schm. Krystalle erwiesen sich lediglich als polymorphe Modifikation, denn sie gingen durch Impfen mit der hochschm. Form alsbald in letztere über. — Die bei der Spaltung durch alkoh. HCl gewonnenen Diazooverbb. werden mit β -Naphthol gekuppelt; hierbei bildeten sich *Benzolazo- β -naphthol* (F. 133°) und *p-Toluolaso- β -naphthol* (F. 134°), deren äquimolares Gemisch schon bei 108° fl. wurde. — *Benzolaso-p-brombenzolasomethylamin*, $C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. Bräunlichgelbe, in A. wl. Spieße; F. 119°; *Benzolaso-p-phenetolasomethylamin*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; bräunlichgelbe Prismen; F. 71,5°.

III. Aromatische Triazene. — *Phenyl-p-tolyltriazene*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei der Einw. von Phenylazid auf p-Tolylmagnesiumbromid, sowie von p-Tolyllazid auf Phenylmagnesiumbromid in Ä. erhält man rote Nadeln einer Mg-Verb., die durch Zers. mit ammoniakal. NH_4Cl -Lsg. das schon bekannte, bei 90° schm. Triazen liefert. — Auch bei der Darst. des *Phenyl-p-phenetyltriazens*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien bildete sich zunächst eine in roten, hygrokopischen Nadeln krystallisierende Mg-Verb.; das freie Triazen scheidet sich aus Ä. oder verd. A. in gelben Blättchen vom F. 113° ab. — Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich in Ä. zum *N-Phenyl-N'-benzolaso-N'-p-phenethylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadelchen aus Chlf.-Lsg.; F. 115°. — Der Harnstoff gab bei der Spaltung mit alkoh. HCl unter 0° Benzoldiazoniumchlorid u. *N-Phenyl-N'-phenethylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; Krystalle aus A.; F. 187°. — Das von NOELTING und BINDER aus α -Naphthalin

diazoniumchlorid u. Anilin nicht rein erhaltene *Phenyl- α -naphthyltriazen*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, stellten Vff. aus α -Naphthylasid + $C_6H_5 \cdot MgBr$, sowie aus Phenylasid + $C_{10}H_7 \cdot MgBr$ her, wobei sie zunächst eine aus Ä. in roten Nadelbüscheln kristallisierende Mg-Verb. erhielten. Das Triazen selbst schied sich aus Ä. beim Verdunsten in orangeroten, aus Nadeln bestehenden Krusten, aus Lg. dagegen in rotbraunen, warzenförmig gruppierten Nadeln vom F. 84° , ab. Bei der Spaltung mit k. HCl lieferte es α -Naphthalindiazoniumchlorid u. Anilin, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit HCl dagegen Phenol, α -Naphthol, Anilin, α -Naphthylamin u. Bensolaso- α -naphthylamin. — Mit Phenylisocyanat in Ä. erfolgte Vereinigung zum *N,N'*-Diphenyl-*N'*- α -naphthalinasoharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; sternförmig gruppierte, gelbe Nadelchen aus Ä.; blaßgelbe, mkr. Nadeln aus Ohlf.-Lg., die an der Luft dunkler wurden; F. 110° ; wl. in Ä., Bzl., Lg., A.; bei der Spaltung mit alkoh. HCl resultierten α -Naphthalindiazoniumchlorid und Diphenylharnstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2390—2401. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

Otto Dimroth und Siegfried Merzbacher, *Synthese von Tetrasolen aus Diazobenzolimid*. In Ergänzung der früheren Mitteilung DIMROTHS (LIEBIGS Ann. 335. 107; C. 1904. II. 1227) berichten Vff., daß man durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzaldehydaryldhydrasonen zu 1,3-Diaryltetrasolen gelangen kann. Bestiglich des Verlaufs der Synthesen bestanden die beiden folgenden Möglichkeiten:



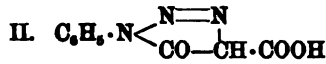
Die Entscheidung der Frage, ob das sich abspaltende Anilin (vgl. über andere Synthesen mit Diazobenzolimid unter Abspaltung von Anilin: DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3920; C. 1907. I. 114) aus dem Benzalphenylhydrasin oder dem Diazobenzolimid stammte, wurde ein Vers. mit Benzaldehyd-*p*-bromphenylhydrason

ausgeführt; da sich hierbei ein Phenyl-*p*-bromphenyltetrasol, $C_6H_5 \cdot Br \cdot N \begin{array}{c} N \text{---} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \text{---} C \cdot C_6H_5 \end{array}$, ergab, ist zugunsten der Eventualität II. entschieden. Als Zwischenprodd. der Rk. dürften durch Addition der Komponenten entstehende *Diasaminoverbindungen* fungieren. — Der Übergang von einem Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure zum Tetrasol ist bereits THIELE (LIEBIGS Ann. 270. 1; vgl. HANTZSCH, VAGT, LIEBIGS Ann. 314. 339; C. 1901. I. 441) gelungen; doch handelt es sich bei seiner Darst. des Aminotetrasols aus dem Carbamidimidasid um eine Erweiterung des Asid- zum Tetrasolring, während bei der hier behandelten Rk. von den drei N-Atomen des Phenylasids nur zwei in das neue Ringsystem eintreten.

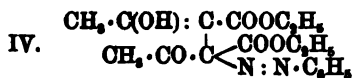
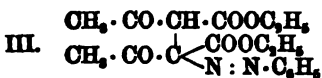
1,3-Diphenyltetrasol entsteht bei 15-stünd. Erhitzen von Diazobenzolimid mit Benzalphenylhydrasin und Na-Äthylatlg. auf 100° zu 75% der Theorie; die Verb. schm. bei $101,5\text{--}102^\circ$, während WEDEKIND $106\text{--}107^\circ$ angegeben hat. — Die Mutterlauge enthielt viel Anilin. — 1-Phenyl-3-*p*-bromphenyltetrasol, aus Diazobenzolimid und Benzal-*p*-bromphenylhydrasin, neben Anilin; prismatische Krystalle, die bei 122° fl. werden und in A. viel schwerer l. sind, als das bromfreie Analoge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2402—4. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

STELZNER.

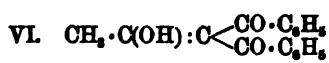
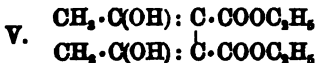
Otto Dimroth, *Verhalten von Diasoverbindungen gegen keto-enol-Desmotrope*. Bei der Einw. von *Benzoldiazoniumchlorid* auf 1-Phenyl-5-oxo-1,2,3-triazol (Vf., *LIEBIGS Ann.* 335. 86; C. 1904. II. 1227) entsteht neben einer siegelroten Azoverb. ein farbloses Isomeres; um die Natur des letzteren aufzuklären, ließ Vf. — da das Phenyltriazolon selbst nicht existenzfähig ist — die gleiche Diazoverb. auf die genügend stabilen Carbonsäuren I. und II., die 1-Phenyl-5-oxo-1,2,3-triazol-4-carbon-



säure u. die 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure, reagieren; hierbei lieferte das Enol-derivat I. unter CO_2 -Entw. ebenfalls den oben erwähnten Azokörper, während die Ketosäure sich gegen das Diazoniumsalz, ebenso wie gegen salpetrige S. (Vf., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39. 3912; C. 1907. I. 114), indifferent verhielt. — Vf. prüfte dann das Verhalten einiger weiterer *keto-enol-Desmotroper* u. fand überall die gleiche Gesetzmäßigkeit: Nur die Enolform kuppelt, während die Ketoform mit der Diazoverb. nicht in Rk. tritt. — Dieses Resultat steht mit Beobachtungen von HANTZSCH (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32. 3146; 33. 2542; C. 1900. I. 115; II. 955) im Einklang, nach welchen wohl die Isonitro-, nicht aber die eigentlichen Nitrokörper mit Diazoverbb. kondensieren. — Ein eindeutiges Ergebnis ist allerdings nur bei solchen Desmotropen, wie Mesityloxydoxalester, Acetylaldehyd, α - u. β -Diacetbernsteinsäureester, zu erzielen, deren Umlagerungsgeschwindigkeit erheblich kleiner als die Geschwindigkeit der Kuppelungsrk. ist; außerdem müssen alle Reagenzien, wie Alkalien oder selbst Na-Acetat vermieden werden, welche die Umlagerung veranlassen oder beschleunigen können. Da BÜLOW und SCHLESINGER (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32. 2880; C. 99. II. 1111) letzteren Punkt außer acht gelassen haben, als sie den Diacetbernsteinsäureester in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat mit Diazoverbb. kuppelten, kamen sie zu der irrigen Anschauung, daß in diesem Falle die Ketoform reagiert habe. Auch die Konstitution des *Benzoldiacetbernsteinsäureesters* hat BÜLOW falsch beurteilt: diese Verb. ist ein Keto-derivat (III.) und kein Enol (IV.) und vermag demgemäß nicht mehr mit einem



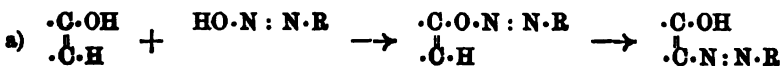
zweiten Mol. Diazoverb. zu kuppeln. — Vf. ließ die *keto-enol-Desmotrophen* mit *p-Nitro-antidiazobenzolhydrat* im Alkohol bei Temperaturen unter 0° reagieren, unter welchen Bedingungen sich die genannte Diazoverb. auch mit Phenolen rasch umsetzt (vergl. BAMBERGER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27. 3419). — Da auch die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters (V.) und des Acetylaldehyds (VI.), in



welchem an dem C-Atom, an welches die Azogruppe herantritt, kein H-Atom mehr vorhanden ist, so kann es sich bei der rasch u. glatt verlaufenden Kuppelung dieser Enole mit dem Diazohydrat nicht um eine Substitution:



handeln, und es bleiben für diese ganze Klasse von Umsetzungen nur noch die beiden Eventualitäten:





übrig. Nach b) wäre besser zu verstehen, weshalb nur Enole (Phenole), nicht aber auch deren Äther u. Ester reaktionsfähig sind; eine sichere Entscheidung wird sich allerdings am besten treffen lassen, wenn es gelingen sollte, Zwischenprodd. der Rk. zu fassen. Die Aussicht hierauf ist jedoch gering, da nach den dynamischen Unters. von H. GOLDSCHMIDT (vergl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3534; C. 1902. II. 1503) die zweite Phase dieser Umsetzungen sich außerordentlich rasch abspielt.

p-Nitrobenzolasomesityloxydoxalsäureäthylester, $(\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2):\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat und der Enolform des Mesityloxydoxalesters in A. unterhalb 0°; orangefarbene Prismen aus A., die sich am Licht langsam dunkel färben; F. 134°. — *p*-Nitrobenzolasoacetylidibenzoylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Orange Nadeln aus Ä. + PAe.; F. 110,5°; ll. in A., Ä.; l. sich in NaOC_2H_5 -Lsg. mit blutroter Farbe unter Abspaltung des Acetylrestes. Die gleiche Rk. bewirkt alkoh. NH_3 ; das entstehende *p*-Nitrobenzolasodibenzoylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, krystallisiert aus A. in gelben Blättchen vom F. 173°. — Beim Kochen mit A. geht das *p*-Nitrobenzolasoacetylidibenzoylmethan in ein farbloses Isomeres von gleicher Molekulargröße über; F. 201° unter Gelbfärbung; in A. weit schwerer, in Ä. fast garnicht l.; spaltet bei der Einw. von alkoh. NH_3 ebenfalls die CH_3CO -Gruppe ab und gibt mit NaOC_2H_5 eine blutrote Färbung, wobei jedoch keine glatte Hydrolyse eintritt. — Der aus der Enolform des Diacethernsteinsäureesters dargestellte *p*-Nitrobenzolasodiacethernsteinsäureester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)$, sei aus A. in gelben Krystallen vom F. 153° aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2404—11. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Otto Dimroth und W. v. Schmaedel, *Notiz über Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber*. Aus früheren Arbeiten von DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2154; 32. 758; 35. 2032. 2853; C. 98. II. 812; 99. I. 936; 1902. II. 112. 1037) ist bekannt, daß für den Ersatz von H-Atomen in aromatischen Verb. durch den Rest $\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$ die vielbewährten Substitutionsregeln nicht gelten; so dirigieren z. B. Gruppen wie NO_2 , COOH und $\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ den Quecksilberrest in die o-Stellung, anstatt, wie zu erwarten, im wesentlichen in die m-Position. — Demgegenüber glaubt HOLDERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1250; C. 1906. II. 1821) aus seinen Vers. über die Sulfurierung von Toluol, Benzoesäure, Anilin und α -Naphthol bei Gegenwart von HgSO_4 schließen zu dürfen, daß ein solcher Einfluß auf den Ort der Substitution nicht nachweisbar sei. — Beim Toluol, Anilin und α -Naphthol mußte das Ergebnis auch negativ sein, denn diese Verb. werden in o- u. p-Stellung sowohl sulfuriert und mercuriert, und wenn nun tatsächlich die „katalytische“ Beschleunigung der Sulfurierung durch Hg-Salze im Sinne von ILJINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4194; C. 1904. I. 665), sowie LIEBERMANN u. PLEUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 646; C. 1904. I. 892) darin besteht, daß sich zunächst eine Verb. $\text{R}\cdot\text{Hg}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ bildet, die dann in zweiter Phase in $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ übergeht, so war auch kein anderes Resultat zu erwarten. Anders mußten die Verhältnisse dagegen bei der Benzoesäure, dem Nitrobenzol, Benzophenon usw. liegen, und in Wirklichkeit konnten Vf. auch feststellen, daß bei diesen Substanzen, von welchen bisher allerdings nur die Benzoesäure genau untersucht wurde, durch den Zusatz des Quecksilbersalzes die Sulfurierung nicht nur erheblich beschleunigt wird, sondern teilweise auch in o-Stellung erfolgt. — Daß HOLDERMANN bei seinen Vers. nur m- und p-Sulfobenzoesäure beobachtet hat, liegt daran, daß er unter Bedingungen arbeitete

(Anwendung eines Oleums mit 20% Anhydrid und einer Temperatur von 210°), unter welchen sich die B. der Sulfobenzoesäuren auch ohne HgSO_4 -Zusatz sehr rasch vollzieht. — Vff. erwärmten 30 g Benzoesäure mit 180 g konz. H_2SO_4 und 3 g HgSO_4 unter stetem Turbinieren 45 Stdn. auf 135° u. erhielten nach Umwandlung der Sulfosäuren in Oxybenzoesäuren durch Schm. mit NaOH folgendes Resultat:

	Ohne Hg	Mit Hg
Unveränderte Benzoesäure	35,7%	6,5%
ortho-Oxybenzoesäure	0 "	5 "*)
meta-Oxybenzoesäure	84 "	83 "
para-Oxybenzoesäure	16 "	12 "

*) Bei zwei weiteren Vers.: 5,5 und 7,5% o-Verb.

Die Aufarbeitung des Prod. war in der Weise bewirkt worden, daß nach dem Eingießen der Lag. in W. die unveränderte Benzoesäure ausgeäthert wurde; bei der *Trennung der Oxybenzoesäuren* wurde die Salicylsäure durch Digerieren mit Ohlf. entfernt und das übrig bleibende Gemisch von m- und p-Derivat in sodalkal. Fl. mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die m-Oxysäure blieb hierbei als benzolazo-m-oxybenzoesäures Na in Lag., während die p-Oxysäure in p-Oxyanisol überging, das durch Äther extrahiert wurde.

Die auch bei Zusatz von HgSO_4 nur geringe Ausbeute an o-Sulfobenzoesäure ist leicht wie folgt zu verstehen: Der direkten Sulfurierung der Benzoesäure in m- u. p-Stellung geht die B. vom o-Sulfatmercuribenzenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{Hg}\cdot\text{SO}_3\text{H})$, parallel; da die Geschwindigkeit dieser Rk. im Vergleich zu den beiden anderen gering ist, muß auch die Ausbeute an o-Sulfobenzoesäure, die hieraus nach der Gleichung:



hervorgeht, nur klein sein. — Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der *Sulfurierung des Anthrachinons unter Zusatz von Quecksilbersulfat* (R. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 66; C. 1904. I. 290; ILJINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4194; C. 1904. I. 665): Hier verläuft die indirekte, zur α -Sulfosäure führende Sulfurierung viel rascher, als die direkte (ohne Anwendung von HgSO_4), welche die β -Sulfosäure liefert. — Nach einer Beobachtung von BAYER & Co. (DRP. 160104; C. 1905. I. 1447) wird übrigens auch die Hydrolyse der Anthrachinonsulfosäuren mittels verd. H_2SO_4 durch Hg-Salze sehr beschleunigt; es handelt sich demnach hierbei um einen umkehrbaren katalytischen Vorgang.

Die schon beschriebene o-Anhydroxymercuribenzenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle_{\text{Hg}}\text{O}$, gibt bei mehrstündiger Einw. eines k., 18% Anhydrid enthaltenden Oleums kleine Mengen Benzoesäure u., nach dem Verschmelzen mit NaOH, neben o-Oxybenzoesäure auch etwas m- und p-Verb., die sich aus primär entstandener Benzoesäure durch direkte Sulfurierung etc. gebildet haben müssen. — Beim Behandeln der Mercuribenzenzoesäure mit konz. H_2SO_4 überwiegt die Spaltungsk. sogar ganz bedeutend. — Bei der Sulfurierung der Benzoesäure in Ggw. von Quecksilber handelt es demnach um vier Vorgänge: 1. B. von o- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{Hg}\cdot\text{SO}_3\text{H})$ bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, der durch die umgekehrte Rk.: 2. Spaltung in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{HgSO}_4$ bestimmt wird; 3. Umwandlung der o-Mercuribenzenzoesäure durch H_2SO_4 in o- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{HgSO}_4$, und 4. direkte Sulfurierung der Benzoesäure in m- und p-Stellung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2411—15. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

STELZNER.

A. Ladenburg, *Beiträge zur Chemie des Siliciums*. Durch 8—10-stdg. Erhitzen

von *Siliciumtetraphenyl* mit Brom bis auf 150° erhielt Vf. das *Siliciumtriphenylbromid*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}$. Kleine Nadeln aus absol. Ä.; F. 118—120°; ll. in Ä. und h. Bzl.; wl. in Lg. Raucht an der Luft schwach; destilliert im Vakuum unzers.; wird durch W. u. A. leicht angegriffen. — Das bereits von POLIS durch Kochen von Triphenylsiliciumchlorid mit W. in annähernd reinem Zustande erhaltene *Triphenylsilicol*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$, stellte Vf. durch Erhitzen von Siliciumtriphenylbromid mit K_2CO_3 in W. auf 120° dar. Durchsichtige Kryställchen aus Ä. oder Aceton; F. 148 bis 150°; ll. in Ä. u. Aceton; unl. in W.; unzers. flüchtig. — *Essigester des Triphenylsilicols* aus Triphenylsilicol u. Acetanhydrid bei 140°. Kleine Krystalle aus Ä.; F. 96—97°; ll. in Ä. Das Prod. enthält noch etwas Essigsäure. Durch Alkalien leicht zersetzbar; zerfällt auch beim Erwärmen mit W. unter Freiwerden von Essigsäure. Läßt sich nicht direkt nitrieren. — *Ba-Salz der Trisulfosäure des Triphenylsilicols*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SO}_3 \cdot \text{ba}$, OH , aus Triphenylsilicol und rauchender H_2SO_4 und Neutralisieren mit BaCO_3 . Weiße Schüppchen. — *Trisulfosäure des Trinitrotriphenylsilicols* entsteht aus der Trisulfosäure des Triphenylsilicols und rauchender HNO_3 unter Eiskühlung. Das Ba-Salz, $\text{SiC}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_{16}\text{N}_9\text{S}_3\text{ba}_2$, bildet gelbe Krusten aus W. Die Sulfogruppen ließen sich aus dieser Verb. nicht entfernen. — *Diphenylsiliciumdibromid*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, aus dem Monobromid u. Br im Rohr bei 150°. Öl; Kp., 175—183°. — *Siliciumdiphenyldiäthyl* (unrein), vom Vf. bereits früher (LIEBIGS Ann. 173. 159; C. 74. 312) in unreinem Zustande erhalten, aus dem Dibromid und Zinkäthyl. Öl; Kp. 305—320°. — Beim Zerlegen mit W. liefert das Dibromid ein Öl, das annähernd der Formel: $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ entspricht. — *Triphenylsilican*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$, aus Triphenylsilicumbromid und Zinkäthyl im Rohr bei 120°. Tafelförmige Krystalle aus Aceton; F. 200—203°; wl. in Bzl. und Aceton. — Unter gleichen Bedingungen bildet sich auch *Äthyltriphenylsilican*, Tafeln; F. 72—74°; sl. in Bzl. u. Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2274—79. 8/6. [23/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

S. F. Acree, *Über einige Semicarbasidderivate der Propionsäure, Benzoesäure und Benzolsulfosäure. 9. Mitteilung über Urasole*. Im Verlauf der Unters. über die physikalisch-chemischen Probleme bei den Semicarbasiden u. Urasolen (vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 71; C. 1907. I. 1262) erschien es wünschenswert, Verbb. darzustellen, die in W. u. A. leichter l. sind, als die meisten der bekannten Phenylsemicarbasid- u. Phenylurasolderivate. Besonders sollten Semicarbasidderivate fetter u. aromatischer SS., wie $\text{NH}_2\text{CONHNHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, $\text{NH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{NH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ und entsprechende Triazol- und Urasolderivate untersucht werden. Alle diese Substanzen mit saurer Seitenkette erwiesen sich in W. als leichter l., als Phenylurasol. Es wird beabsichtigt, den Einfluß der sauren Seitenketten auf die NH_2 -Gruppen des Urazol- u. Triazolringes u. die dabei eintretenden Veränderungen der Tautomerieverhältnisse zu studieren.

p-Hydrasinobenzolsulfosäure, $\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (vgl. RICHTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3172). B. 180 g konz. H_2SO_4 werden mit 30 g Phenylhydrasin versetzt, das ausgeschiedene Sulfat durch Erwärmen wieder gelöst und die Lsg. 15 Minuten lang (bis zu beginnendem Rauchen) auf 100° erhitzt. Das Gemisch wird in 200 ccm W. gegossen und die ausgefällte Sulfosäure über das Na-Salz gereinigt. Na-Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weißer, krystallinischer Niederschlag, wl. in k., ll. in h. W. — *α -Semicarbasido-p-benzolsulfosäure*, $\text{NH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, entsteht als K-Salz ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{SK}$), wenn p-Hydrasinobenzolsulfosäure mit einer konz., wss. Lsg. der äquimol. Menge Kaliumcyanat erwärmt wird. F. 243°, ll. in W., rötet Methylorange. *α -Carbäthoxysemicarbasido- α -propionitril*, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$. B. 50 g Semicarbasidhydrochlorid und 29 g reiner Aldehydammoniak werden 1 Stde. lang innig verrieben, das Gemisch in 250 ccm reiner HCN gegossen und 8 Tage lang

unter häufigem Umrühren stehen gelassen. HCN wird dann abdestilliert, der letzte Rest durch einen Luftstrom entfernt und der Rückstand mit A. extrahiert. Das in nahezu quantitativer Ausbeute entstandene α -Semicarbasidopropionitril (F. 124°) wird in Bal. mit der gleichen Gewichtsmenge Chlorkohlensäureäthylester 6 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. F. 173° (aus A.), ll. in Aceton, l. in Essigester, W., A.; wl. in Chlf. Wird durch die äquimol. Menge Ba(OH)₂ in der Kälte unter B. von *Urasol*- α -propionsäure, C₄H₇O₂N₄, verseift. — *o*-Hydrasinobenzoesäure, NH₂NHC₆H₄CO₂H (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 680) gibt sowohl mit SS., als auch mit Basen Salze. F. 249°, wl. in k. A. u. k. Ä. Hydrochlorid, C₇H₅O₂N₂Cl, F. 207°, ll. in A. und W. Hydrobromid, F. 207–210°, ist in W. leichter l. als das Hydrochlorid. Werden 10 g des Hydrochlorids mit 8 cem 33%ig. KOH u. 5 g Kaliumcyanat behandelt und die entstandene Lsg. mit Essigsäure angesäuert, so wird α -Semicarbasido-*o*-benzoesäure, NH₂CONHNHC₆H₄CO₂H, erhalten. F. 225°, ll. in A. etwas l. in W. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht wahrscheinlich *o*-Azo-carbaminobenzoesäure, NH₂CON:NC₆H₄CO₂H, eine rote, sehr hygroskopische Substanz. — δ -Phenylthiosemicarbasido- α -*o*-benzoesäure entsteht als K-Salz, [C₆H₄(CO₂K)NHNHCSNHC₆H₅], wenn *o*-hydrasinobenzoesäures K in verd. A. mit der äquimol. Menge Phenylsenföl geschüttelt wird, bis der Senfölgeruch verschwunden ist. Beim Ansäuern geht das K-Salz in δ -Phenylthiosemicarbasido- α -*o*-benzoesäureanhydrid, C₄H₇ON₂S = C₆H₄ $\begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{N} \\ \text{CO}-\text{S} \end{smallmatrix}$ CNHC₆H₅, über. F. 238°. Wird beim Eindampfen mit Alkalilsgg. oder Bleioxyd nicht verändert. (Amer. Chem. Journ. 37. 361–69. April. [1/1.] JOHNS HOPKINS UNIV.) ALEXANDER.

K. Auwers, Zur Kenntnis der Lederer-Manasseschen Synthese von Phenolalkoholen. Da bisher wenig über den Verlauf, den die Rk. beim Arbeiten nach der Methode von LEDERER-MANASSE (*Einw. von Formaldehyd auf die Phenole* bei Ggw. von Alkalien) nehmen kann, bekannt geworden ist, teilt Vf. seine Erfahrungen mit, die er im Laufe von 10 Jahren in dieser Hinsicht gesammelt hat. — Die von den Erhebern der Synthese gemachte Beobachtung, daß nur *o*- und *p*-Derivate, nie *m*-Verbb. entstehen, wurde stets bestätigt gefunden; dagegen schlugen alle Vers., durch Wechsel des Kondensationsmittels, ausschließlich das *o*- oder aber das *p*-Derivat herzustellen, fehl. Allerdings scheint es, als ob starke Alkalien die B. von *p*-Verbb. begünstigen, denn *p*-Xylenol und Formaldehyd liefern mit NaOH fast quantitativ das *p*-Derivat, und in anderen Fällen wurden 50% und mehr *p*-Prod. erhalten. Ob milde Alkalien oder neutrale Salze umgekehrt *o*-Verbb. liefern, darüber fehlen jedoch noch die Erfahrungen; beobachtet wurde nur, daß NaOH, im Gegensatz zu CaH₂O₂, häufig die Bildung von Dioxydiphenylmethanderivaten begünstigt. Je kräftiger das Kondensationsmittel ist, um so leichter entstehen diese zweikernigen Reaktionsprodd. Das asymm. *m*-Xylol z. B. liefert mit CaH₂O₂ als Kondensationsmittel *o*-Oxymenthylalkohol, daneben aber auch 3,5,8',5'-Tetramethyl-2,2'-dioxydiphenylmethan, C₁₂H₁₀O₂; namentlich, wenn lange und hoch erhitzt wurde; Hauptprod. wird der letztere Körper beim Arbeiten mit NaOH. Nadeln aus Lg.; F. 145–146°; ll. in A., Ä., Chlf., Eg. u. Bal.; wl. in Lg. Gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — Diacetat, C₁₂H₁₄O₄, durch Kochen mit Acetanhydrid. Nadelchen aus verd. A.; F. 86°. — Da FRIES u. KANN das *Dixylenol* genannte Prod. aus Xylenolcarbinol und NaOH erhielten, so ist es wahrscheinlich, daß das Diphenylmethanderivat aus dem primär gebildeten Phenolalkohol durch Einw. von NaOH entsteht. — Für diesen Verlauf der LEDERER-MANASSESchen Rk. ist wohl, neben dem Kondensationsmittel, hauptsächlich die Natur des betreffenden Phenols maßgebend. Wie β -Naphthol, das nur Dioxydinaphthylmethan liefert, verhalten sich auch ein-

kernige Phenole. Das *vic. m-Xylol* liefert weder mit NaOH, noch mit schwächeren Basen den *p*-Oxymenthylalkohol, sondern stets nur *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{20}O_2$, Nadeln aus h. Methylalkohol + h. W.; F. 175°; l. in der Hitze in Bal., Chlf. u. Eg.; wl. in Lg. u. PAa. Läßt sich auch darstellen durch Kochen von *p*-Oxymenthylpiperidin mit NaOH. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg.: Xylochinon (F. 72°) — Diacetylverb., $C_{11}H_{14}O_4$, Nadelchen aus Methylalkohol; F. 142°; ll. in Eg., Bal., Chlf.; l. in A.; wl. in Lg. u. k. Methylalkohol. — In einzelnen Fällen bleibt die LEDERER-MANASSEsche Rk. ganz aus, namentlich bei *halogenisierten und nitrierten Phenolen*. Da dieses Verhalten nicht durch sterische Hinderung zu erklären ist, so scheint dasselbe auf einer spezifischchemischen Wrkg. dieser negativen Substituenten zu beruhen; ob diese Wrkg. allen anderen oder nur diesen beiden zuzuschreiben ist, müssen weitere Verss. lehren. — Manche Br-haltige Phenole indessen zeigen normales Verhalten und reagieren sehr leicht. — Vf. hat auch bei der *Kondensation von Oxybensylbromiden mit Dimethylamin* einen ähnlichen reaktionshindernden Einfluß konstatieren können. Bei dieser Gelegenheit wurde das *o*-Bromdimethylamin, C_6H_4NBr , zuerst dargestellt durch Kochen von Bromanilin, Jodmethyl und Na_2CO_3 in W. Stark lichtbrechendes Öl; Kp_{14} 107—108°. — Die bisweilen sehr leichte B. schwereriger Alkohole nach LEDERER-MANASSE findet sich in der Literatur noch nicht erwähnt. Das *p*-Kresol reagiert in dieser Richtung am besten. Der Dialkohol, das *o,o*-Dimethylol-*p*-kresol, $C_8H_{10}O_3$, entsteht sogar, wenn ungenügende Mengen Formaldehyd vorhanden sind. Krystalle aus Essigester; F. 133—134°. Ist offenbar identisch mit der bei 133° schm. Verb., die LEDERER für ein Isomeres des Homosaligenins hielt. Gibt mit $FeCl_3$ die für *o*-Phenolalkohole charakteristische blaue Färbung. — Daß zweimal die Gruppe CH_2OH vorhanden ist, beweist die B. des *vic. Oxymentyldibromids*, $C_8H_9OBr_2$, aus dem Dialkohol und HBr. Nadeln aus Lg.; F. 116—117°; ll. in A., Eg. u. Essigester; wl. in Lg.; swl. in PAa. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Dialkohols entsteht: *p*-Homosaligenin, F. 105° in Übereinstimmung mit früheren Angaben. — *Dibrom-*vic*-oxymentyldibromid*, $C_8H_9OBr_2$, durch Stehenlassen von feuchtem *vic. Oxymentyldibromid* mit Br gewonnen. Verfilzte Nadelchen aus Lg.; F. 152 bis 152,5°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln; wl. in h. Lg.; unl. in wss. Alkali. — Verb. $C_{11}H_{14}O_2Br_2$ entsteht durch Kochen der vorigen Verb. mit Methylalkohol. Nadelchen; F. 63—64°; ll. in allen Mitteln, desgleichen in Laugen. — *Tetrabrom-*p*-oxybensylbromid*, $C_8H_5OBr_4$, bildet sich durch Kochen von *vic. Oxymentyldibromid* mit feuchtem Br unter Abspaltung der beiden *o*-ständigen Seitenketten. Krystalle aus Lg.; F. 179—181,5° (nach ZINCKE u. WIEDERHOLD 183°). — Manche Phenole, in denen auch in *o*-Stellung leicht Substitution erfolgt, liefern oft ein Gemisch schwer zu trennender Derivate. Wird z. B. das *s. m*-Xylenol nach LEDERER-MANASSE behandelt, so erhält man durch Anfarbung des schmierigen Reaktionsprod.: *o,o*-Dimethyl-*p*-oxybensylalkohol, $C_8H_{11}O_3$, Nadeln aus Essigester, bezw. rhombische Tafeln aus Aceton; F. 174—175°; ll. in w. W. u. Aceton; swl. in A. und Chlf.; fast unl. in Lg. u. Bal. — *Dialkohol des symm. m-Xylenols*, $C_{10}H_{14}O_2$, Prismen und Blättchen aus viel sd. Bal.; beginnt zu schm. bei 133° unter Zern., bei 138° klar geschmolzen; wl. in A. — Ein drittes Prod. schm. im nicht ganz reinen Zustande bei 190°. — Beim Behandeln mit Br lieferte es ein *Diphenylmethan-derivat*, $C_6(CH_2)_2(CH_2Br)(Br)(OH)CH_2C_6(CH_2)_2(CH_2Br)(Br)(OH)$. Sternförmig verwachsene Nadelchen aus h. Eg.; F. 232—234°; ll. in Bal.; l. in Lg.; wl. in Eg. Wird durch $FeCl_3$ schmutzigg grün gefärbt. — Weitere Substanzen konnten noch nicht isoliert werden. — Vf. hat obige Angaben teils aus Arbeiten von F. Jescheck u. Th. Markovits entnommen, teils sind die Unterss. gemeinsam mit O. Roever und O. Schröter ausgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2524—37. 8/6. [17/5.] Greifswald. Chem. Inst.)

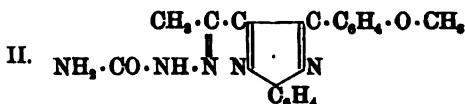
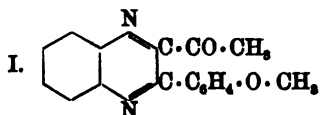
STELNER.

Herbert Drake Law, Elektrolytische Reduktion. III. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 89. 1520; C. 1907. I. 340.) In alkal. Lag. sind die Reduktionsprodd. der aromatischen Aldehyde im allgemeinen vom Hydrobenzointypus, doch wird die Rk. vollständig verändert, wenn eine Methylgruppe in o- oder m-Stellung in den Benzolkern eintritt. Dann werden nämlich meist harsige, nicht isolierbare Verbb. erhalten. Der verharzende Einfluß kann jedoch durch Einführung einer 2. Gruppe in die analoge Stelle des Benzolkerns aufgehoben werden. So wurde z. B. mit 3,5-Dimethylbenzaldehyd ein krystallisierbarer Stoff erhalten, aus 2,4-Dimethylbenzaldehyd jedoch 40% Hars. In sauren Legg. ist die Reduktion stark von der Temperatur abhängig. So wurden in der Kälte in guter Ausbeute primäre Alkohole erhalten, bei 40° entstanden jedoch meist die Hydrobenzoinverbb. (Proceedings Chem. Soc. 23. 73. [7/3.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 748—60. April. Borough Polytechnic London S.E.) SACKUR.

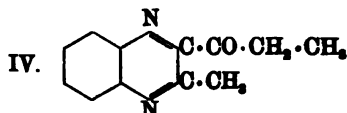
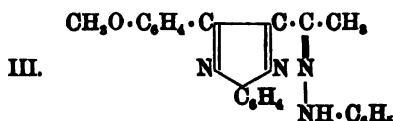
Franz Sachs u. Victor Herold, Über Triketone. IV. Vor einiger Zeit haben SACHS und BARSCHALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3047; C. 1901. II. 1044; vgl. SACHS, RÖHMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3307; C. 1902. II. 1108; SACHS, WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3221; C. 1903. II. 939) aliphatische und gemischte, aliphatisch-aromatische Triketone von der Form R·CO·CO·CO·R dargestellt, indem sie aromatische Nitroverbb. mit „sauren“ Methylenverbb. kondensierten und die erhaltenen Asomethine mittels Mineralsäuren spalteten. Das auf diesem Wege gewonnene Triketopentan und Phenyltriketobutan waren hygroskopische Öle, die krystallinische Hydrate bildeten, und sich durch ihr Reduktionsvermögen auszeichneten. Die Vff. haben nach dem gleichen Verf. das o-Methoxyphenyltriketobutan und das o,p-Dimethoxyphenyltriketobutan dargestellt, welche im Gegensatz zu den oben erwähnten Verbb. krystallisieren, keine Hydrate geben, sich gegen HCl indifferent verhalten und mit NH₃ reagieren. Die Methoxyverb. gibt mit NH₃ das Methylsalicylamid und mit KOH die Methyläthersalicylsäure. Die Dimethoxyverb. liefert nach dem E. FISCHERschen Verf. ein Diäthylacetal, in dem die mittlere CO-Gruppe acetalisiert ist, da es mit Phenylendiamin kein Chinoxalin, sondern das Diäthylacetal des 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan-o-aminophenylimids liefert.

Experimenteller Teil. I. o-Methoxyphenyltriketobutan. Der Salicylsäuredimethylester, CH₃·O·C₆H₄·CO₂·CH₃, wird aus salicylsaurem Na, Dimethylsulfat und NaOH erhalten; Kp. 252°. — Aus dem Ester entsteht in absol., alkoh. Lag. durch Aceton und Na und Zerlegen des erhaltenen Na-Salzes in was. Lag. mittels CO₂ das o-Methoxybenzoylacetone, CH₃·O·C₆H₄·CO·CH₃·CO·CH₃; gelbliche Prismen aus verd. A., F. 37°, gibt ein Cu-Salz; die alkoh. Lag. färbt sich mit FeCl₃ bordeauxrot. — Das Diketon (in NaOH-Lag.) gibt mit NaNO₂ + verd. H₂SO₄ das o-Methoxyphenyltriketobutanoxim, CH₃·O·CO·C(: N·OH)·CO·C₆H₄·O·CH₃; Blättchen aus h. W., sintert bei 159°, schm. bei 163,5°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — Aus dem Diketon in verd. NaOH wird durch eine Lag. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid das p-Nitrobenzolsäure-o-methoxybenzoylacetone (o-Methoxyphenyltriketobutan-p-nitrophenylhydraton), CH₃·O·C₆H₄·CO·CH(: N : N·C₆H₄·NO₂)·CO·CH₃ (resp. tautomere Form), erhalten; rotgelbe Prismen aus verd. A., F. 150°; ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in Lg. — Durch Kondensieren des Diketons mit p-Nitrosodimethylanilin in sd. A. in Ggw. von NaOH (D. 1,36) entsteht 4-Dimethylaminophenyl-o-methoxybenzoylacetylasomethine, CH₃·O·C₆H₄·CO·C(CO·CH₃) : N·C₆H₄·N(CH₃)₂; rote Nadeln aus A., F. 125°; ll. außer in Lg. u. PAa. — Beim Schütteln der äth. Lag. des Asomethins mit verd. H₂SO₄ entsteht das o-Methoxyphenyltriketobutan, CH₃·O·C₆H₄·CO·CO·CO·CH₃; strohgelbe Würfel aus Essigester, F. 78°, zers. sich bei ca. 220°, l. außer in W.; reduziert FEHLINGsche Lag., Cu-Acetat- und CuSO₄-Lag. — Unterschichtet man seine Lag. in thiophenhaltigem Bzl. mit konz. H₂SO₄, so tritt an der Berührungs-

stelle ein dunkelroter Ring auf. — Das Triketon gibt in alkoh. Lsg. mit o-Phenylendiaminchlorhydrat in Na-Acetatlg. das *o*-Methoxyphenylacetochnoxalin (I); Nadeln; F. 136–137° unter Zers., l. außer in W. — Semicarbason des Triketons, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 188,5°, ll. in Eg., wl. in A., unl. in Lg., PAe., W. — Das Semicarbason gibt mit o-Phenylendiamin die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_5$ (II); Schuppen aus Eg.-Methylalkohol, F. 247–248°



unter Zers., wl. außer in Eg. — Phenylhydrason des Triketons, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; rotgelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 146,5°; l. außer in PAe., Lg. und W. — Kocht man das Phenylhydrason in Eg. mit o-Phenylendiamin in Na-Acetat, so erhält man die Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_4$ (III), die auch aus dem

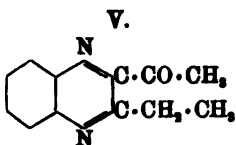


oben beschriebenen o-Methoxyphenylacetochnoxalin und Phenylhydrasin entsteht; gelbe Nadeln aus A.; F. 131°, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — Das Triketon gibt mit p-Nitrobenzyleyanid in wenig A. in Ggw. von Piperidin unter Kühlung die Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_5 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$; Blättchen aus Aceton, wl. in Bzl., A., Ä., unl. in PAe., Lg. und W.; reduziert CuSO_4 -Lsg. beim Kochen. — Leitet man in die Bzl.-Lsg. des Triketons trockenes NH_3 ein, so scheidet sich das *Methylsalicylamid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ab.

II. 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan. Der *Resacetophenondimethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wird aus Resorcindimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 durch AlCl_3 u. Zers. des Reaktionsprod. mit W. erhalten. — Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{NOH}$. Längliche Säulen, F. 125°; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in h. W. — Der Ester gibt mit Essigester und Na in Ä. das 2,4-Dimethoxybenzoyl-aceton, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; rhombische Tafeln aus verd. A., F. 58,5°; l. außer in W. — Dimethoxyphenyltriketobutanoxim, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus dem Diketon in alkal. Lsg. durch NaNO_2 + verd. H_2SO_4 erhalten. Blättchen aus h. W., F. 144,5°, unl. in Lg. u. PAe., sonst ll. — p-Nitrobenzylazo-2,4-dimethoxybenzoyl-aceton (Dimethoxyphenyltriketobutan-p-nitrophenylhydrason), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Gelbbraune Nadeln aus sd. A., F. 161°; ll. außer in Lg. und PAe. — Durch Kondensation des Diketons mit p-Nitrosodimethylanilin in sd. A. in Ggw. von NaOH entsteht neben dem Na-Salz der 2,4-Dimethoxybenzoesäure das 4-Dimethylaminophenylacetyl-2,4-dimethoxybenzoyl-azomethin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; rote Prismen aus A., F. 183°. — Beim Schütteln des Azomethins in Ä. mit verd. H_2SO_4 wird das 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erhalten; gelbe, prismatische Tafeln, F. 97°, gibt in thiophenhaltigem Bzl. mit konz. H_2SO_4 an der Berührungsstelle einen kirschroten Ring. — 2,4-Dimethoxyphenylacetochnoxalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 116°; unl. in W.; swl. in Lg., PAe.; sonst ll. — Semicarbason des Triketons, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$. Nadeln aus Eg.-Methylalkohol, F. 191°, wl. außer in Eg. — Aus dem Triketon wird durch 1%ig. alkoh. HCl ein rotbraunes, nicht krystallisierendes Öl erhalten, das in alkoh. Lsg. mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Na-Acetat das Di-

äthylacetal des 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan-o-aminophenylimids, $C_6H_5(O \cdot CH_2)_2 \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gibt; hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 181°; gibt mit konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung.

III. 2,3,4-Triketohexan (mit Paul Alaleben). Das Reaktionsprodukt, das aus β, δ -Diketohexan durch Nitrosodimethylanilin u. NaOH in sd. A. erhalten wird, gibt in äth. Leg. mit verd. H_2SO_4 das *Triketohexan*; rubinrotes Öl, Kp_{12} . 70°; wl. in k. W., ll. in A.; besitzt einen intensiv bitteren Geschmack; färbt die Haut braun-gelb; reduziert Kupfersalze. Das Triketon konnte nicht in wasserfreiem Zustande



isoliert werden; die analytischen Werte liegen zwischen dem Triketon, $C_6H_5O_3$, u. seinem Hydrat, $C_6H_5O_3 + H_2O$. — Mit o-Phenylendiamin setzt sich das Triketon zu dem *Methylpropionylchinoccalin* (*Äthylacetylchinoccalin* IV., besw. V.) um; hellgelbe, rhombische Tafeln aus PAe., F. 56°, ll. außer in PAe. — Triketopentan. *Bismethylphenylhydrason*, $CO[C(CH_3)_2 : N \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_5]_2$. Gelbe Rhomben, schm.

bei 128° unter Zers., wl. in A., unl. in PAe. u. W., sonst ll. — *Bis-p-bromphenylhydrason*, $C_{17}H_{15}ON_4Br_2$. Braungelbe, rhomboedrische Prismen aus absol. A., F. 145° unter Zers., ll. in A., wl. in A., Eg., Bal., unl. in PAe. u. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2714—30. 8/6. [22/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Oechsmar de Coninck, *Untersuchung über das p-oxycybenzoesaure Calcium*. (Forts. von S. 48.) Die l. c. angegebene Löslichkeit des Salzes in W. bezieht sich auf das Monohydrat; für das wasserfreie Salz berechnet sich der Wert zu 1,03. In Berührung mit wenig W. von 15° geht das Salz in das Monohydrat über, welches zu einer krystallinischen M. erstarrt. Läßt man unter starkem Rühren einen Überschuß von W. bei 18° auf das Salz einwirken, so beobachtet man, daß eine Leg. nur allmählich eintritt, und daß die letzten Blättchen in dem Augenblick, wo sie sich lösen wollen, infolge einer Triboluminescenzerscheinung aufleuchten. Bei der Herst. einer 3%ig. Leg. von 17° entstand zunächst eine trübe Leg., die dann aber völlig klar wurde; über Nacht hatte sich die untere Schicht der Leg. infolge der B. eines Perhydrates getrübt, während die obere Schicht klar geblieben war u. das Monohydrat enthielt. Die klaren, verd., was. Legg. des Salzes scheiden mit der Zeit einen flockigen, unl. Nd. ab, in dem ein Gemisch mehrerer Hydrate eines allotropen Salzes, in der Hauptsache anscheinend ein Trihydrat, vorliegt. D^{12} . der 0,5%ig. Leg. 0,9930, der 0,8% Leg. 0,9973, D^{12} . der 1%ig. Leg. 1,0024, D^{12} . der 1,5%ig. Leg. 1,0065, D^{12} . der 2%ig. Leg. 1,0138, der 2,5%ig. Leg. 1,0156.

Die anfangs trüben Legg. in 95%ig. A. klären sich allmählich; D^{12} . der 0,5%ig. Leg. 0,8128, D^{12} . der 1%ig. Leg. 1,0147. Während sich das Salz mit reinem Holzgeist selbst in Ggw. eines großen Überschusses dieses Alkohols verbindet, trat eine Verb. zwischen dem Salz und Äthylalkohol nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1118—19. [21/5.*]) DÜSTERBEHN.

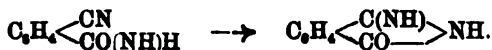
A. Braun und J. Tscherniac, *Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid*. Durch Kochen von Phthalamid mit Acetanhydrid entstehen mehrere Prodd.; von diesen krystallisiert o-Cyanbensamid direkt aus, während aus der Mutterlange durch Extraktion mit verschiedenen Solvenzien sich Acetylphthalimid, Phthalonitril und Phthalamid isolieren lassen. — o-Cyanbensamid, $C_6H_4(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht durch teilweise Entwässerung des Phthalamids:



Krystalle aus 4—5 Teilen Eg. oder 125 Teilen Essigester; schm. bei 172—173°, erstarrt sofort wieder und schm. dann über 200°. Erweist sich wegen dieses Ver-

23*

haltens identisch mit dem von POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1693; C. 97. II. 410) aus *o*-Cyanbenzalchlorid u. Hydroxylamin erhaltenen „*o*-Cyanbensaldoxim“. Auf Grund der neuen B. muß letzterer Körper als das nunmehr leicht zugängliche *o*-Cyanbenzamid aufgefaßt werden. — Wie POSNER bereits beobachtete, geht der Körper beim Schmelzen in eine isomere Substanz über, die bald erstarrt, um erst bei 203° wieder zu schmelzen. Während POSNER dieses Prod. „*o*-Cyanbenzamid“ nennt, hält Vf. es für geboten, dasselbe als *Imidophthalimid* oder kürzer als *Phthalimimid* aufzufassen:



Beim Schm. größerer Mengen ist die Umwandlung nicht glatt; es entweichen W. u. NH₃ unter B. von etwas Phthalimid. Besser gelingt die Umwandlung durch Einw. von Alkali oder NH₃. Auf diese Art erhält man das Prod. in derben, weißen Krystallen vom F. 203°. — *Oxymethylphthalimimid* (I.). Kugelige Warzen aus A.; F. 145—146° unter bald folgender Zers. Durch Kochen mit W. entweicht Formalddehyd, und Phthalimid bleibt zurück. — Durch Einw. von alkal. Hypochlorit auf *o*-Cyanbenzamid wurde nicht, wie erwartet, *o*-Cyananilin erhalten, sondern *Phthalimchlorimid* (II.). Daß dem Prod. diese Konstitution zukommt, folgt aus seiner B.



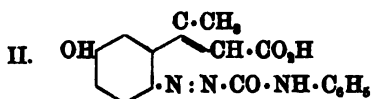
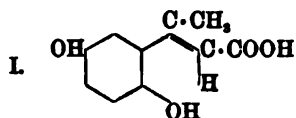
durch Einw. von Hypochlorit auf Phthalimimid. Nadeln aus Eg.; F. 222—223°. Wird durch NaOH entchlort unter B. von *o*-Benzoylenharnstoff. Krystalle aus Eg.; F. ca. 345°. Dieser läßt sich in Dichlorchinazolin, F. 117—118°, überführen. — *o*-Cyanbensoesäure bildet sich leicht aus *o*-Cyanbenzamid, NaHCO₃ und Na-Hypochlorit in W. Nadeln aus A. Zeigt beim Erhitzen das bekannte Verhalten der *o*-Cyanbensoesäure, schm. bei 187—188° u. wird dann fest, um über 220° wieder zu schm. Das *o*-Cyanderivat ist eine stärkere Säure als Benzoessäure: es wird aus seinen alkal. Legg. durch Essigsäure nicht ausgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2709—14. 8/6. [21/5.])

STELZNER.

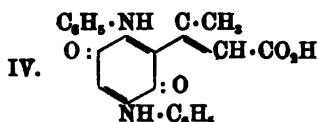
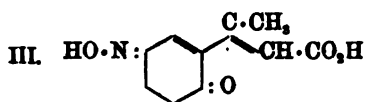
W. Borsche, *Über 4-Methyl-6-oxycumarin und β-Chinoylcrotonsäure*. Nach Beobachtungen v. PECHMANN verläuft die Synthese *β*-substituierter Cumarine aus *β*-Ketosäureestern und Phenolen besonders glatt bei solchen Phenolen, welche zwei OH-Gruppen in Metastellung haben, während die übrigen Phenole wenig oder gar kein Cumarin liefern. Tatsächlich ist auch das 4-Methyl-6-oxycumarin, das nach der v. PECHMANN-DUISBERG'schen Synthese aus Acetessigester und Hydrochinon entstehen müßte, bisher anscheinend noch nicht erhalten worden. — Da jedoch Hydrochinon sich mit Äpfelsäure u. mit Oxaleessigester zu Cumarinen kondensieren läßt, hat Vf. die Darst. des 4-Methyl-6-oxycumarins nach obiger Synthese nochmals versucht und festgestellt, daß die Kondensation, wider Erwarten, sehr leicht gelingt. — 4-Methyl-6-oxycumarin, C₁₁H₈O₃, aus Hydrochinon, Acetessigester und H₂SO₄. Schwach gelbliche Kryställchen aus 50%ig. A.; F. 243°. — 4-Methyl-6-acetoxycumarinacetat, CH₃·CO·O·C₆H₃ $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$, durch Kochen von Methyloxyecumarin mit Acetanhydrid. Nadeln aus verd. A.; F. 137—138°. — 4-Methyl-6-oxo-5,7-dibromcumarin, C₁₁H₆O₃Br₂, aus Methyloxyecumarin, Na-Acetat und Br in Eg. Krystalle aus verd. A.; F. 202—203°. — 4-Methyl-7(?)-nitro-6-oxycumarin, C₁₁H₇O₃N, aus Methyloxyecumarin in kons. H₂SO₄ durch Hinzutropfen von HNO₃ (die Reinigung geschieht über das Bensoat, Nadeln aus h. A.; F. 166—167°). Gelbliche Nadelchen aus verd. A.; färben sich dunkel oberhalb 200°; bei 210° Zers. unter Aufschäumen.

— 4-Methyl-5,7-dinitro-6-oxycumarin, $C_{12}H_6O_5N_2$, entsteht neben der Mononitroverb., namentlich bei Verwendung von mehr HNO_3 u. bei geringerer Kühlung. Orangegelbe Nadeln aus w. Essigsäure; F. 219° ; swl. in h. A.; sl. in Essigsäure. In ätzenden und kohlensauren Alkalien l. mit blauvioletter Farbe. — Nicht so gut wie mit Acetessigester reagiert Hydrochinon mit α -Methylacetessigester. Es entsteht 3,4-Dimethyl-6-oxycumarin, $C_{11}H_{10}O_3$, Blättchen aus verd. A.; F. $235-236^\circ$ unter Dunkelfärbung. — Benzoylessigester lieferte kein Cumarin.

Die Überführung des 4-Methyl-6-oxycumarins in die zugehörige Cumarinsäure gelingt nicht durch Kochen mit Na-Äthylat, wohl aber durch Erwärmen mit Zinkstaub und NaOH. Es entsteht β -Methyl-2,5-dioxyzimtsäure, $(OH)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Schwach bräunliche, rundliche Krystallaggregate aus der 10-fachen Menge W.; F. $155-156^\circ$ unter lebhaftem Aufschäumen. Da die Substanz sich nicht unter Wasserabspaltung in das Anhydrid zurückverwandelt und beim Aufbewahren im Exsiccator, sowie beim Kochen mit Acetanhydrid nicht das oben beschriebene Acetat des 4-Methyl-6-oxycumarins liefert, dürfte in ihr die der Cumarinsäure entsprechende Modifikation der Formel I. vorliegen. — β -Chinoylcrotonsäure, $C_{11}H_8O_4$, durch Oxydation der schwefelsauren Leg. von β -Methyl-2,5-dioxyzimtsäure mit Natriumbichromat. Orangefarbene Nadelchen aus sd. Bzl.; F. $167-168^\circ$ unter Dunkelfärbung; ll. in den meisten Lösungsmitteln, sowie in kautischem u. kohlensaurem Alkali. Die Legg. werden meist schnell zers. Beim Erwärmen mit wss. SO_2 bildet sich zunächst blauschwarzes Chinhydron, dann β -Methyl-2,5-dioxyzimtsäure. — Phenylcarbaminsäurehydrason, $C_{17}H_{15}O_4N_2$ (II.), aus β -Chinoylcrotonsäure



und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat in A. Ziegelrotes Krystallpulver aus verd. A.; F. ca. 150° unter Gasentw. — β -Oximidochinoylcrotonsäure, $C_{10}H_8O_4N$ (III.), aus dem Chinon u. Hydroxylaminchlorhydrat in verd. A. Gelbliche Nadelchen aus verd. A.; werden beim Erhitzen dunkel und zers. bei $179-180^\circ$ unter Aufschäumen. — β -Dianilidochinoylcrotonsäure (IV.), aus β -Chinoylcrotonsäure und



Anilin in A. Dunkelfarbige, bläulichrot schimmernde Nadelchen, l. in Eg.; zers. sich bei 232° ; in verd. KOH mit dunkelroter Farbe l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2731-36. 8/6. [29/5.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Schroeter, Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure (Nachtrag.) Vf. hatte kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1619; C. 1907. I. 1629) das Benzolsulfonanthranoylanthranilsäureanhydrid vom F. $214-215^\circ$ beschrieben, das durch Erwärmen mit Alkali wieder Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure, F. 222° , lieferte. — Von HELLER darauf aufmerksam gemacht, daß diese Prodd. vielleicht identisch seien mit dem von ihm selbst erhaltenen Benzolsulfondianthranil, F. $211-212^\circ$, u. der daraus gewonnenen S. vom F. 223° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4184; C. 1904. I. 278), hat Vf. in Gemeinschaft mit O. Eisleb Vergleiche angestellt und nachgewiesen, daß die Stoffe tatsächlich identisch sind. Das HELLERsche Benzolsulfondianthranil ist demnach Benzolsulfonanthranoylanthranilsäureanhydrid, dessen B.

aus Anthranil und Benzolsulfochlorid Vf. durch Zerlegung des Vorganges in drei Phasen zu veranschaulichen sucht. — Weiter hat PAWLEWSKI darauf hingewiesen, daß eine von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1684; C. 1905. I. 1540) aus Anthranilsäure und Benzolsulfochlorid erhaltene *N*-Phenylsulfonylanthranilsäure, F. 214 bis 215°, jedenfalls identisch mit der vom Vf. beschriebenen *Benzolsulfonylanthranilsäure* sei. Es zeigte sich denn auch, daß Vf. den F. nur infolge einer Verwechslung zu 223° statt zu 214° angegeben hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2628—30. 8/6. [22/5.])

STELZNER.

S. Gabriel, Über einige synthetisch verwertbare Derivate des Glycins und seiner Homologen. (Vorläufige Mitteilung.) Bei Gelegenheit der Darst. des Isocysteins, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$, aus β -Aminopropionsäure, wies Vf. darauf hin, daß die β -Phthalimidopropionsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, für die gleiche Rk. nicht zu verwerten war, weil ihre Bromierung damals nicht gelang. Inzwischen hat sich gezeigt, daß diese, sowie andere Phthalimidofettsäuren sich sehr bequem bromieren lassen durch Anwendung von Br und rotem P nach der HELL-VOLHARD-ZELINSKY'schen Methode. So liefert die noch nicht beschriebene γ -Phthalimidobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die von E. FISCHER auf anderem Wege erhaltene γ -Phthalimido- α -brombuttersäure, F. 154—156°. Eingehendere Angaben hierüber behält sich Vf. in Gemeinschaft mit J. COLMAN vor. — β -Phthalimido- α -brompropionsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, durch 4—5-stündiges Erwärmen von β -Phthalylalanin mit rotem P und Br. Aus quadratischen Tafeln bestehendes Kristallpulver, F. 169—170°. Gibt nach Veresterung und Austausch des Halogens gegen Rhodan bei der Verseifung *Isocystein*. — *Bromhydrat der β -Amino- α -brompropionsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, entsteht aus β -Phthalimido- α -brompropionsäure durch Hydrolyse mit HBr. — Da bei diesem Bromierungsverfahren intermediär Säurebromide auftreten, so hat Vf. mit Rücksicht auf die guten Ausbeuten die Phthalimidosäuren selber in ihre Halogenide verwandelt. — *Phthalylglycylchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, aus Phthalylglycin und PCl_5 . Zu Drusen vereinigte Nadeln aus h. Lg., F. 84—85°; ll. in Bzl. Gibt durch Auflösen in A. den von C. GOEDECKEMEYER beschriebenen Phthalylglycinester, F. 112—113°. Bildet, analog dem Acetylchlorid, mit AlCl_3 u. Bzl. *Phenacylphthalimid* vom F. 155°, das von GOEDECKEMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2685; C. 88. 1334) aus α -Bromacetophenon erhalten wurde:



Da sich aus diesen Verbb. die Phthalsäure leicht abspalten läßt, so bietet sich ein Weg, den Rest: $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ — an C zu knüpfen; auch werden sich so, da die Rk. bei den leicht erhältlichen höheren Homologen des Phthalylglycinchlorids ähnlich verläuft, *Aminoketone* verschiedenster Art gewinnen lassen. Mit Verm. hierüber ist Vf. beschäftigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2647—50. 8/6. [30/5.] Berlin. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

F. Straus und F. Caspari, Über Dicinnamenchlorcarbinole. (II. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan.) (Vgl. STRAUS, ECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2977; C. 1906. II. 1427.) Die Ketchloride der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}_2$, geben mit Ag_2O in äth. Lsg. die *Dicinnamenchlorcarbinole*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl} \cdot \text{OH}$. Diese Verbb., von denen bereits früher Derivate, wie Äther, beschrieben wurden, sind jetzt kristallisiert erhalten worden, spalten selbst unter der Einw. energisch wirkender Reagenzien intramolekular keine HCl ab und geben durch Erhitzen über ihren F. unter H_2O -Abspaltung in die bereits früher beschriebenen Anhydride $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}]_2\text{O}$ über. Im übrigen

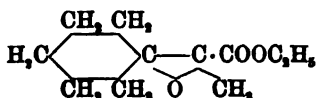
zeigen die Carbinole ein analoges Verhalten mit dem Triphenylcarbinol, z. B. durch die Ätherbildung, ihr Verhalten gegen HCl, konz. H_2SO_4 und gegen fl. SO_2 . — Durch HCl werden die Carbinole in Bzl.-Lsg. in die Ketodichloride, in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (A., Eg.) in das Keton übergeführt. Unter den gleichen Bedingungen wurde früher die B. von Keton aus den Methyläthern der Carbinole beobachtet und durch primäre Verseifung zu den bisher noch unbekannten, unbeständigen Carbinolen erklärt. Diese Annahme ist durch die Darst. der Carbinole hinfällig geworden. Als Zwischenprod. bei der Ketonbildung ist vielleicht die B. eines labilen, nicht faßbaren Additionsprod. der S. an den ätherartig gebundenen Sauerstoff des aus dem Carbinol zunächst gebildeten Äthers anzunehmen. Dieses Additionsprod. könnte dann, unter der Voraussetzung, daß in ihm ein wesentlicher Unterschied in der Bindungsfestigkeit der zweiten Cl-Atome und der das typische Cl-Atom ersetzenden Gruppe nicht mehr besteht, je nach der Natur des Lösungsmittels das Dichlorid oder das Keton selbst liefern.

Experimenteller Teil. Das *Dicinnamenchlorcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl} \cdot \text{OH}$, wird aus dem Dicinnamenchlorcarbinolmethan in Ä. durch feuchtes Ag_2O , das mit Infusorienerde innig verrieben ist, dargestellt; Nadeln aus Bzl. oder CS_2 und PAe., F. 56° ; ll. außer in PAe.; zers. sich beim Aufbewahren allmählich. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blauviolett mit rotvioletttem Dichroismus. Den gleichen Farbton zeigt eine hinreichend verd. Lsg. in fl. SO_2 . — Beim Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. oder beim Hinzufügen von Acetylchlorid zu dieser Lsg. entsteht das *Ketochlorid*. — Beim Kochen des Carbinols in alkoh. Lsg. mit alkoh. HCl entsteht das *Dibenzalacetone*. Die gleiche Umwandlung tritt beim Erwärmen mit Eg. oder Eg. + Na-Acetat ein. — Erwärmt man das Carbinol mit AgNO_3 + A. oder Bzl., mit Na-Acetat + A., mit methylalkoh. KOH, oder läßt man auf dasselbe Pyridin einwirken, so tritt eine nur unbedeutende oder gar keine HCl-Abspaltung ein. — Durch Erhitzen des Carbinols im Vakuum auf 60° oder unter gewöhnlichem Druck auf $70\text{--}75^\circ$ wird ein Gemisch der bereits früher beschriebenen *Anhydride*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{OCl}_2$, erhalten, in dem das höher schm. überwiegt. Die B. erheblicher Mengen von Dibenzalacetone ist bei dieser Rk. ausgeschlossen. — Durch Lösen in wenig Methylalkohol geht das Carbinol in den *Methyläther*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)$ über; Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol, F. $54\text{--}55^\circ$; ll. außer in PAe. und k. A.; zers. sich beim Aufbewahren, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe unter B. des Sulfats. Die Lsg. in fl. SO_2 ist braungelb und zeigt rote Fluorescenz; die Farbe verschwindet beim Verdünnen. — Beim Kochen des Äthers mit methylalkoh. HCl oder Eg. entsteht das Dibenzalacetone. — Bei Abwesenheit von freier Mineralsäure wird der Äther nicht verändert; so tritt beim Kochen der methylalkoh. Lsg. mit AgNO_3 keine Abscheidung von AgCl ein, sofort aber auf Zusatz von wenig HNO_3 . — In nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (Bzl.) erfolgt durch HCl im wesentlichen der Ersatz der Methoxylgruppe durch Cl; es entsteht neben geringen Mengen Dibenzalacetone das Ketochlorid als Hauptprod.

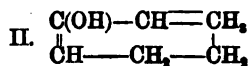
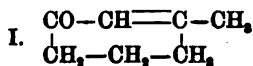
Die gleichen Umwandlungen wurden bei dem *Methyläther des Di-p-chlorcinnamenchlorcarbinols* festgestellt, nur keine B. von Keton beobachtet. — Das analog dem oben beschriebenen Carbinol erhaltene *Di-p-chlorcinnamenchlorcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl} \cdot \text{OH}$, krystallisiert aus Bzl. in Nadeln; schm. bei $101\text{--}102^\circ$ unter Gasentw., scheint Krystallbenzol zu enthalten; löst sich in konz. H_2SO_4 oder fl. SO_2 mit indigoblauer Farbe und roter Fluorescenz. Auch alle übrigen Rkk. sind denen des Dicinnamenchlorcarbinols analog. So entsteht mit HCl oder Acetylchlorid in Bzl.-Lsg. das *Ketochlorid*, durch HCl in alkoh. Lsg. oder durch Eg. das *Keton*. — Abspaltungsvers. von HCl verliefen ergebnislos. — Der aus dem Carbinol und Methylalkohol erhaltene *Methyläther* (F. 94°) ist identisch mit dem früher beschriebenen Reaktionsprod. aus Na-Methylmethylat und Chlorid. — Beim Erhitzen

des Carbinols auf 95–100° wird ein Gemisch der *Anhydride des Di-p-chlorcinnamylchlorcarbinols*, $[(C_6H_4Cl \cdot CH : CH_2)CCl]_2O$ erhalten, die nach dem früher angegebenen Verf. auf mechanischem Wege getrennt wurden. Es entsteht bei dieser Rk. vorwiegend das hochschm. Prod. (F. 168–169°), das sich aus dem Ketochlorid und W. nur in untergeordneter Menge bildet. — Bei der Einw. von Ag_2O auf *Benzophenonchlorid* in Ä. entsteht *Benzophenon* zu 78% der Theorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2689–2709. 8/6. [15/5.] Straßburg i. E. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

G. DARZENS, *Glycidsynthese der hydroaromatischen Ketone*. (Vgl. DARZENS u. LEFÉBURE, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 714; C. 1906. I. 1423.) Das Cyclohexanon und die 3 isomeren Methylcyclohexanone kondensieren sich in Ggw. von Na-Äthylat mit α -Chlorpropionsäureäthylester zu den korrespondierenden trisubstituierten Glycidestern. Die diesen Estern entsprechenden freien SS. zerfallen bei der Dest. im Vakuum in CO_2 u. Hexahydroacetophenon, bzw. dessen Homologe. — *Glycidester aus Cyclohexanon* (nebenstehend), farblose, ölige Fl. von schwach fruchtartigem, mehr unangenehmem Geruch, Kp_{44} . 154–156°. — *Hexahydroacetophenon*, $C_8H_{11} \cdot CO \cdot CH_3$, farblose Fl. von sehr unangenehmem Geruch, Kp_{18} . 74–76°, Kp . 179–180°; F. des Semicarbazons 177°. — *Glycidester aus o-Methylcyclohexanon*, Kp_{15} . 127–129°. — *o-Methylhexahydroacetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{18} . 77–80°, verbindet sich leicht mit Na-Disulfit; F. des Semicarbazons 172 bis 173°. — *Glycidester aus m-Methylcyclohexanon*, K_{22} . 143–144°. — *m-Methylhexahydroacetophenon*, Fl., Kp_{18} . 99–100°, verbindet sich nicht mit Na-Disulfit; F. des Semicarbazons 174–175°. — *Glycidester aus p-Methylcyclohexanon*, Kp_{11} . 129–130°. — *p-Methylhexahydroacetophenon*, Kp_{14} . 75–76°, verbindet sich leicht mit Na-Disulfit; F. des Semicarbazons 158–159°. — Menthon u. Pulegon bilden keine Glycidester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1123–24. [21/5.]) DÜSTERBEHN.



Paul Rabe, *Über die isomeren Formen des 3-Methylcyclohexanons*. Das 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(I) (I.) ist von HAGEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 886; C. 93. I. 930) aus Methylcyclohexenoncarbonsäureester, von KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 281. 97; C. 94. II. 659; LIEBIGS Ann. 297. 142; C. 97. II. 696) aus rohem Methylenbisacetessigsäureester und vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1672; C. 1904. I. 1606) aus Methylcyclohexanolondicarbonsäureester dargestellt worden; die Prodd. waren jedoch nicht identisch: die von HAGEMANN und dem Vf. mischten sich in



jedem Verhältnis mit W., während die KNOEVENAGELschen aus einem mischbaren und einem wl. Teil bestanden. — Bei der Nachprüfung dieser Tatsachen in Gemeinschaft mit Ehrenstein hat Vf. im wesentlichen die gleichen Resultate erhalten. Das Methylcyclohexenon existiert also in zwei isomeren Formen; Vf. nannte der Kürze halber die mit W. mischbare α -, die wl. β -Verb. Je nach Darstellungsweise erhält man α oder ein Gemenge von α und β . KNOEVENAGEL erklärt das Auftreten der beiden Formen durch Desmotropie, entsprechend den Formeln I. (β) und II. (α), wobei er sich auf die Verss. seines Mitarbeiters JACKSON stützt. Dieser hatte bei seinen Präparaten festgestellt, daß sie im Kp . übereinstimmten, in Wasserlöslichkeit, D. u. Brechungsvermögen aber sich unterschieden. Die gefundenen Mol.-Refr. lagen dicht bei den für Enol- u. Ketoform berechneten Werten. — Vf. hat, ebenfalls gemeinsam mit Ehrenstein, sich eingehend mit

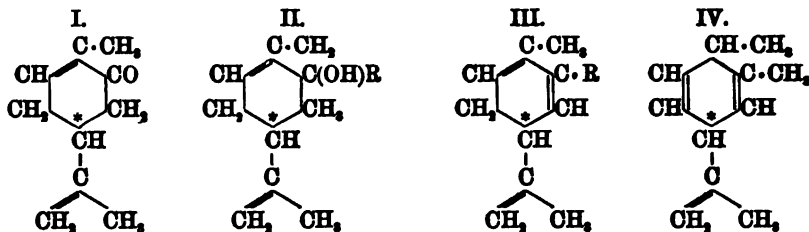
diesen Fragen beschäftigt und durch Best. der Molekulargröße, sowie durch oxydativen Abbau zur γ -Acetobuttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, den noch fehlenden Beweis für die Strukturgleichheit der beiden Isomeren erbracht. Dagegen konnten die Daten, die JACKSON an seinen Präparaten beobachtet hatte, nicht in allen Punkten bestätigt werden. Nicht nur Kp., sondern auch D. und Brechungsvermögen der Isomeren zeigen fast volle Übereinstimmung. Auf Grund der gefundenen Mol.-Refr. wäre man zu dem Schluß berechtigt, daß in beiden Prodd. ein zweifach ungesättigter Alkohol vorliegt. — In bezug auf chemische Rkk. unterscheiden sich die beiden Formen nur durch ihr Verhalten gegen FeCl_3 ; die α -Form wird schwach weinrot, die β -Form violett. Sonst geben beiden Isomere die gleichen Rkk. Sie bilden dasselbe Oxim und Semicarbazon; geben mit Na das gleiche Salz u. mit NaHSO_4 das gleiche Additionsprod. Da man aus den beiden letzten Verbb. nur stets das α -Isomere erhält, so scheint es, daß auf chemischem Wege nur die einseitige Umlagerung von β in α gelingt. Eine früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1673; C. 1904. I. 1606) mitgeteilte Beobachtung deutet indessen darauf hin, daß sich auch der umgekehrte Vorgang verwirklichen läßt. — Vf. ist der Ansicht, daß das bisher vorliegende Tatsachenmaterial noch nicht hinreicht, um die Frage nach der Ursache der Isomerie endgültig zu beantworten. Die Aufklärung gestattet sich um so schwieriger, da WALLACH und KNOEVENAGEL bei α, β -ungesättigten Ketonen, zu denen doch das Methylcyclohexanon gehört, häufig feststellten, daß diese sich chemisch wie Ketone, optisch wie zweifach ungesättigte Alkohole verhalten. Mit Rücksicht auf die chemischen Rkk. dieser in fl. Form auftretenden Isomeren wirft Vf. die Frage auf, ob es sich nicht vielleicht um ein allelotropes Gemisch der desmotropen Formen handeln könnte.

α -Methylcyclohexanon. Darst. nach RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1678) (mit einer Abänderung) durch $\frac{1}{2}$ stdg. Einw. von 10% ig. H_2SO_4 auf Methylcyclohexanolondicarbonsäureester. Kp_{760} . 200—202°; D_{20}^{25} . 0,9693; n_D^{20} = 1,4938; Mol.-Refr. 32,94. — Das nach HAGEMANN aus Methylcyclohexanoncarbonsäureester hergestellte α -Keton gab folgende Daten: Kp_{760} . 200—202°; D_{20}^{25} . 0,9703; n_D^{20} = 1,4929; Mol.-Refr. 32,94. Mit W. in jedem Verhältnis mischbar; doch bleibt die Lsg. nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung klar. Es tritt Opalescenz ein, die auch durch weiteres Verdünnen nicht verschwindet. — β -Methylcyclohexanon, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, aus den Mutterlaugen, die bei der Umlagerung des Methylbisacetessigesters in Methylcyclohexanolondicarbonsäureester hinterbleiben. Kp_{760} . 200—202°; D_{20}^{25} . 0,9669; n_D^{20} = 1,4905; Mol.-Refr. 32,86. Wl. in W. (1:64). — Oxim des Methylcyclohexanons, F. 88—89°. — Chlorhydrat des Oxims, F. 158°. — Semicarbazon des Methylcyclohexanons, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_2$, Nadelchen; F. 199°. — Na-Salz des Methylcyclohexanons aus α - oder β -Keton u. Na in Ä.; schmutzigweiße M. — Beide Ketone liefern beim Behandeln mit alkal. KMnO_4 : γ -Acetobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Nadeln; F. 36°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2482—89. 8/6. [17/5.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

August Klages, Über Menthatriene; ein Beitrag zur Ermittlung der Konstitution auf optischem Wege. Die von RUPE und LIECHTENHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1119; C. 1906. I. 1344), sowie von KLAGES und SOMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2307; C. 1906. II. 515) gleichzeitig beschriebenen Menthatriene, die sich vom Menthan durch Eintritt von 3 Doppelbindungen ableiten, gehen durch Bindungsverschiebung leicht in Bensolderivate über, unterscheiden sich jedoch von letzteren scharf durch optische Aktivität, Geruch und Verhalten gegen KMnO_4 , Br und gegen H_2SO_4 . In Kp., D., sowie Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zeigen dagegen die Körperklassen größte Übereinstimmung. — Das zuerst dargestellte 2-Methylmenthatrien wird gewonnen durch Einw. von Mg-Alkylhalogeniden auf Carvon (I), und zwar entweder durch Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Carveol (II)

oder direkt durch Zers. der Grignardlsgg. mit verd. H_2SO_4 oder Essigsäure. Aus dem Carveol entstehen die Menthatriene, denen Vf. früher Formel III. zuschrieb,



durch Austritt der Hydroxylgruppe zusammen mit dem benachbarten cyclischen H-Atom. Die Möglichkeit, daß ein H-Atom aus der Seitenkette austritt, hat RUPE erwogen. Ein Pentamethylen-, sowie der Trimethylenring sind wegen der optischen Eigenschaften ausgeschlossen, sumal da im letzteren Falle die Asymmetrie des C-Atoms in 4 zerstört werden würde. — Die in Formel III. vorhandene, konjugierte Doppelbindung müßte eine Erhöhung der Mol.-Refr. herbeiführen. Genaue, an einer ganzen homologen Reihe vorgenommene Bestat. zeigten in der Tat das Vorhandensein einer solchen Erhöhung, doch wurde auch bei den isomeren Cymolen, die doch neutral konjugierte Doppelbindungen besitzen, genau die gleiche Beobachtung gemacht. Die nun zur Klarstellung herangezogene *molekulare Dispersion* lehrte jedoch, daß eine solche Erhöhung in Wirklichkeit nicht vorliegt. Die Unters. führten zu dem Schluß, daß in den Menthatrienen drei isolierte Doppelbindungen vorhanden sein müssen. — Systeme mit aktuell konjugierten Doppelbindungen, wie $\Delta^{1,2}$ -Dihydro-m-xylol und das symm. $\Delta^{1,2}$ -Dihydroäthyl-m-xylol, die eigens für die Messung bereitet wurden, zeigen Exaltationen, die erheblich größer sind als die bei den Menthatrienen beobachteten Erhöhungen. — Da nun die in sämtlichen bisher in Betracht gezogenen Formeln vorhandenen Doppelbindungen mit dem spektrochemischen Verhalten der Körper nicht zu vereinen sind, andere Formeln sich aber durch Wasserabspaltung aus den Carveolen direkt nicht ableiten lassen, so bleibt nur die Möglichkeit, eine Lagenänderung der Doppelbindungen anzunehmen. Für diese Änderung kann nur die Doppelbindung in Δ^4 in Betracht kommen, da eine Verschiebung einer der beiden anderen die Asymmetrie des C-Atoms in 4 stören und zudem eine starke spektrochemische Exaltation die alsdann konjugierten Doppelbindungen kennzeichnen müßte. Aus diesen Gründen ist IV. die einzig mögliche Formel, da sie allein dem Verhalten des KW-stoffs gegen polarisiertes und gegen gebrochenes Licht Rechnung trägt. — Somit wäre auf rein optischem Wege die Konstitution der alkylierten Menthatriene festgestellt. Weit schwieriger dürfte die Aufklärung der Konstitution auf chemischem Wege sich gestalten, da hier schon der bloße Nachweis von drei Doppelbindungen, ohne Rücksicht auf ihre Stellung, Schwierigkeiten bietet.

Das *Phenylmenthatrien* geht derart leicht in *Phenylcymol* über, daß es bisher nicht rein dargestellt werden konnte. Während man bei der Darst. der alkylierten Menthatriene stets Prodd. von fast gleicher Drehung bekommt, zeigte das Phenylmenthatrien, trotz einheitlichem Kp., bezüglich der Drehung große Schwankungen. Selbst bei schnellem und sorgfältigem Arbeiten läßt sich scheinbar die Umlagerung nicht vermeiden, da im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Menthatrienen die Tendenz zur Umwandlung in das Benzolderivat eine stark ausgeprägte ist. — Das Phenylmenthatrien zeigt eine Exaltation, höher als diejenige, welche infolge von Konjugation eines Benzolkerns mit einer cyclischen Äthenoidbindung entsteht; andererseits aber ist sie kleiner als die Exaltationen, welche auftreten, wenn ein

Benzolkern mit einem konjugierten cyclischen System in direkter Verb. steht. Doppelbindungen, die dem Phenylrest nicht benachbart sind, zeigen normale Refraktion und Dispersion. Da das Phenylmenthatrien nicht im reinen Zustande vorlag, ließ sich keine Entscheidung treffen darüber, ob der Körper der Δ^{14} - oder, wie die alkylierten Menthatriene, der Δ^{14} -Reihe angehört. — Phenylmenthatrien ist durch Na u. A. reduzierbar — eine Eigenschaft von cyclischen, ungesättigten KW-stoffen, deren Doppelbindung einer Phenylgruppe benachbart ist, vorausgesetzt, daß diese Doppelbindung noch ein H-Atom trägt. Falls dieses durch Alkyle ersetzt ist, tritt keine Reduktion ein. Die Reduktionsprodd. verhalten sich in bezug auf Refraktion und Dispersion wie Benzolderivate. — Das durch Umlagerung von Phenylmenthatrien entstandene, als 2,4-Methylisopropylidiphenyl zu betrachtende Prod. verhält sich in der Tat optisch wie Diphenyl. Tritt eine Methylengruppe zwischen die beiden Phenylreste des Diphenyls, so zeigt das entstandene 2,4-Methylisopropylidiphenylmethan die normale Refraktion und Dispersion der Benzole.

Experimenteller Teil. *2-Methylmenthatrien*. D^{15}_D 0,8776; $[\alpha]^{21}_D = +69,12^\circ$. — *2-Methylcymol*. D^{15}_D 0,8740; $[\alpha]_D = 0^\circ$. — *2-Äthyl-p-cymol*, nach der FITTIGschen Rk. gewonnen, ist identisch mit dem aus Carvon gewonnenen. $K_{P_{17}}$ 100°; D^{15}_D 0,8706. — *Sulfamid*, F. 150—151°. — *2-Äthylmenthatrien*. D^{15}_D 0,8880; $[\alpha]^{18}_D = +86,19^\circ$. — *2-Propyl- $\Delta^{14,15}$ -menthadienol-2*, $C_{15}H_{22}O$, nach GRIGNARD aus Mg-Propylbromid u. Carvon. Farbloses Öl von schwachem Geruch; $K_{P_{18}}$ 125°; D^{21}_D 0,9178; $n_D^{21} = 1,4885$. — *2-Propyl- $\Delta^{14,15}$ -menthatrien*, $C_{15}H_{22}$, durch Hineingeben des Reaktionsprod. aus Mg, Propylbromid und Carvon in Ä. in ein Gemisch von Eg. und Acetanhydrid. Dünfl. Öl; $K_{P_{18}}$ 107—108°; D^{15}_D 0,8804; $[\alpha]^{22}_D = +86,20^\circ$. Entfärbt Br momentan. — *2-Propylcymol*, $C_{15}H_{20}$, durch 4-stdg. Erwärmen von Propylmenthatrien mit einer 3%ig. Lsg. von HCl in Eg. $K_{P_{18}}$ 106—107,5°; $K_{P_{18}}$ 226°; D^{15}_D 0,8685; ll. in schwach rauchender H_2SO_4 ; addiert in der Kälte kein Br. — *Sulfosäure*, Nadeln; F. 69—71°. — Sulfochlorid, rhombische Tafeln aus Lg.; F. 61°. — *Anilid der Sulfosäure*, $C_{14}H_{20}O_2S$, Tafelchen aus h. Ä.; F. 138°. — *Pentabromtoluol* aus Br, $AlBr_3$ und Propylcymol in der Kälte; F. 283°. — *2-Phenylmenthatrien* (nicht rein), D^{15}_D 0,9752. — *2-Phenylcymol*, $K_{P_{14}}$ 143°; D^{15}_D 0,9776. — *Phenylcymolsulfosäure* durch Lösen von Phenylcymol in rauchender H_2SO_4 . Hydrat, Krystalle; F. 109—115°. — Na-Salz, voluminöse Massen. — Chlorid der Sulfosäure, Blättchen aus Aceton; F. 173°. — Anilid, $C_{22}H_{28}O_2NS$, Tafeln aus Ä.; F. 209°. — *o-Methyloctobromdiphenyl*, $C_{18}H_{14}Br_2$, aus Phenylcymol, Br und $AlBr_3$. Schwach gelbliche Nadeln aus Xylol; F. 345—350°. — *2-Benzylcymol*, $C_{17}H_{20}$, durch Umlagerung des 2-Benzylidenmenthadiens. Besitzt schwach diphenylmethanartigen Geruch; $K_{P_{17}}$ 176—177°; $K_{P_{18}}$ 296—297°; D^{15}_D 0,9690; optisch-inaktiv; indifferent gegen Br. — *Sulfosäure*, Blättchen; F. 71—72°. — *Sulfochlorid*, Krystalle aus Lg.; F. 134°. — *Sulfamid*, $C_{22}H_{28}O_2NS$, federartige Krystalle; F. unscharf zwischen 88 und 103°. — *o-Methylmonobromdiphenylmethan*, $C_6Br_5 \cdot CH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot CH_3$, entsteht durch Behandeln von Benzylcymol mit Br und $AlBr_3$, wobei sich die Isopropylgruppe abspaltet, und sämtliche H-Atome der beiden Benzolkerne durch Halogen ersetzt werden. Nadelchen aus h. Bzl.; F. 281°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2360—73. 8/6. [29/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

STELZNER.

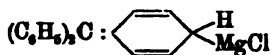
Ossian Aschan, *Über zwei neue Terpene*. Sättigt man amerikanisches Rohpinen mit HCl und zerlegt das hierbei abfallende fl. Gemisch von Hydrochloriden mit Basen bei höherer Temperatur, so kann man aus dem Prod. durch längeres Fraktionieren ein bei 145—150° übergehendes Terpen ($\alpha_D = +0,35^\circ$) isolieren, dessen Geruch an den durch Schmelzen von Na-Ricinolat mit Alkalien entstehenden Octylalkohol erinnert. Das neue Terpen $C_{10}H_{16}$ (D^{20}_D 0,8599; $n_D = 1,45768$; Mol. Refrakt. 43,20, ber. für $C_{10}H_{16}$ 43,53; $[\alpha]_D = +1,63^\circ$) hat den Namen *Pinolen*

erhalten; die optischen Konstanten lassen es als einen bicyclischen KW-stoff mit 1 Doppelbindung erscheinen. Mit HCl in Ä. von -10° liefert es ein *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$; paraffinähnliche, menthol- und zugleich scharf campherartig riechende M., die, aus sehr wenig niedrigd. Petroläther oder Bal. umgelöst, bei 38° schm., all. ist und bald HCl verliert; $[\alpha]_D^{20}$ in Bal. $= +9,78^{\circ}$. — Pinolen nimmt in Chlf. 1 Mol. Brom auf, liefert hierbei aber kein einheitliches Prod.; auch gibt es kein festes Nitrosochlorid, Nitrosit oder Nitrosat; durch mehrstündiges Kochen mit 20% ig. Oxalsäure oder 10% ig. HCl wird es nicht verändert; sodaalkal. $KMnO_4$ greift es schwerer als Pinen an unter B. von Essigsäure und kleiner Mengen eines nach Campher, resp. Borneol riechenden, leicht flüchtigen Öles; als Hauptprod. entsteht eine sirupöse, in W. swl. S.; später scheiden sich Krystalle einer festen, bei etwa 200° schm. S. aus. — Die Hydratation des Pinolens mit Eg. + 50% iger H_2SO_4 ergibt das *Acetat eines Alkohols*, $C_{10}H_{17} \cdot OH$ (Kp. $202-203^{\circ}$); harte Krystalle; riecht mentholartig und zugleich nach Fuselöl. — Bei der Oxydation entsteht aus diesem Alkohol ein *Keton* $C_{10}H_{16}O$ vom Kp. ca. 200° ; dessen Semicarbazon krystallisiert in großen, etwas schiefen Blättern und schm., je nach der Fraktion des ursprünglichen KW-stoffes, aus der es hergestellt wurde, etwas verschieden: am höchsten, bei $224-225^{\circ}$ bei Anwendung der Vorfraction vom Kp. $140-145^{\circ}$, aber schon etwas unter 220° bei Benutzung der Hauptfraktion vom Kp. $145-147^{\circ}$; in letzterem Falle enthielten die Mutterlaugen ein zweites, in Nadeln krystallisierendes Semicarbazon. — Mit Anilin reagiert das Hydrochlorid unter freiwilliger Erwärmung und B. eines dem Pinen in seinen physikalischen Konstanten sehr ähnlichen KW-stoffes, $C_{10}H_{16}$, von nicht unangenehmem Geruch. Dieses „*Isopinen*“ ist ebenfalls ein bicyclisches Terpen mit einer Doppelbindung; Fraktion vom Kp. $154-155^{\circ}$: D_4^{20} , $0,8648$; $[\alpha]_D^{20} = +5,46^{\circ}$; Fraktion vom Kp. $155-156^{\circ}$: D_4^{20} , $0,8660$, $[\alpha]_D^{20} = +6,46^{\circ}$; scheidet bei -15° kein Camphen ab; $n_D^{20} = 1,47055$; Mol.-Refrakt. $43,77$; entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol.-Gew. Brom und addiert in Ä. 1 Mol.-Gew. HCl. Das sich hierbei bildende *Hydrochlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ (Krystallm.; F. $36-37^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = +9,18^{\circ}$) ist wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen identisch; das gleiche gilt für den durch Wasseranlagerung erhältlichen *Alkohol* $C_{10}H_{17} \cdot OH$ (Kp. $202-203^{\circ}$) und das aus diesem bei der Oxydation hervorgehende fl., mentholartig riechende und bei 200° sd. *Keton* $C_{10}H_{16}O$. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{16}ON$, des letzteren schied sich aus A. in glasglänzenden, viereckigen, ebenfalls etwas schiefen Blättern ab, die bei $217-218^{\circ}$ und nach 3maligem Umkrystallisieren bei 221° schmolzen. — Pinolen und Isopinen gehören wahrscheinlich, wie Fenchon, Camphen u. Bornylen, zu jenen bicyclischen KW-stoffen, die einen aus 2 Fünfringen bestehenden Doppelkern enthalten; der Übergang vom Pinolen zum Isopinen über das Hydrochlorid ist schon oben erwähnt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2750–55. 8/6. [21/5.] Helsingfors. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Julius Schmidlin, *Zur Konstitution des Triphenylmethyls*. Bestätigt der Frage bzgl. der Natur des Triphenylmethyls ist in erster Linie experimentell festzulegen, ob chinoid Konstitution vorliegt oder nicht. Vf. diakturiert die letztere Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen chinoiden Formeln u. erklärt dann, daß er sich auf Grund seiner neueren Unters., der von TSCHITSCHIBABIN und HANTZSCH, bedingungsweise auch von GOMBERG (S. 57), vertretenen Auffassung anschließe, nach welcher ein leicht in 2 Mol. Triphenylmethyl ($(C_6H_5)_3C$ zerfallendes Hexaphenyläthan vorliegen dürfte. Ausschlaggebend hierfür ist die Beobachtung, daß die von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4185; C. 1907. I. 255) beschriebene normale β -Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans, $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl$ mit Triphenylchlormethan lebhaft reagiert unter Abscheidung von $MgCl_2$ und B. von Triphenylmethyl: $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl + Cl \cdot C(C_6H_5)_3 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3C \dots \dots \dots \alpha(C_6H_5)_3$.

Auch die α -Mg-Verb., welcher wegen ihres Verhaltens gegen Benzaldehyd eine chinoide Struktur zukommen muß, scheint ebenso zu reagieren, so daß der Unterschied der beiden isomeren Verbb., die sie in ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd zeigen, bei dieser Rk. verschwindet. Mit Benzaldehyd liefert die β -Mg-Verb. nur β -Benzspinakolin; es gelang nicht, bei dieser Rk. das Auftreten des mit β -Benzspinakolin isomeren *p*-Benzoyltriphenylmethans nachzuweisen, welches von der α -Mg-Verb. unter gleichen Verhältnissen ausschließlich gebildet wird. In den beiden Benzoylverbb.: $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$, bezeichnet die Benzoylgruppe die Stellung, welche die MgCl-Gruppe inne hatte. Wegen der B. der α -Verb. aus *p*-Chlortriphenylmethan ist jedoch die Formulierung: $(C_6H_5)_3CH \cdot CH \cdot C_6H_4MgCl$ ausgeschlossen. Dann bliebe für die α -Verb. nur noch eine Auf-



fassung, die der nebenstehenden chinoiden Formel des Triphenylchlormethans von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I. 44) entspricht.

Zwecks Feststellung der Beziehungen der beiden Isomeren zum Triphenylmethyl wurden die Lagg. in Ä. oder Bzl., die man beim Zers. der α -Mg-Verb. mit S. erhält, untersucht u. gefunden, daß dieselben immer Triphenylmethyl enthalten, wohingegen die β -Verb. reines Triphenylmethan liefert. Weitere Versa. lehrten, daß das Triphenylmethyl nicht etwa der α -Verb. beigemengt ist, auch nicht im Moment der Zers. entsteht, sondern seine B. ausschließlich der Einw. von Mg-Verb. auf unverändertes Triphenylchlormethan verdankt. — Über die Beständigkeit des Triphenylmethyls angestellte Versuche haben keine Beweiskraft, da sich die Versuchsbedingungen nicht genau identisch einhalten lassen. — Wofern keine nachträgliche Umlagerung stattfindet, müßte das durch Einw. von Triphenylchlormethan auf die chinoide α -Mg-Verb. erhaltene Triphenylmethyl in seiner Struktur der JACOBSON'schen Formel entsprechen. Die in gleicher Weise reagierende β -Mg-Verb., von normaler Struktur, liefert dagegen ein Triphenylmethyl, wie es sich GOMBERG, TSCHITSCHIBABIN u. HANTZSCH vorstellen. Da jede der beiden isomeren Mg-Verbb. mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl bildet, so wäre zu erwarten, daß sich die durch Einw. von Benzaldehyd zeigende Strukturverschiedenheit auch auf die Triphenylmethyle übertragen wird. Die Feststellung der Tatsache, daß derselbe Körper, der mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl liefert, auch mit Benzaldehyd zur B. von β -Benzspinakon führt, gelang für die β -Verb. durch sukzessives Zugabe von Triphenylchlormethan und Benzaldehyd zu der Mg-Verb. Wurde erst Triphenylchlormethan zugegeben, so resultierte nur Triphenylmethyl; bei umgekehrter Reihenfolge dagegen ergab sich neben Spuren von Triphenylmethyl hauptsächlich *Tetraphenyläthyl*en, durch W.-Abspaltung aus Benzspinakolinalkohol entstanden. — Der gleiche Nachweis für die α -Verb. ließ sich nicht durchführen. In diesem Falle scheint das erst entstehende Triphenylmethyl durch Benzaldehyd tiefgreifend verändert zu werden, so daß sich eine Verschiedenheit der beiden Triphenylmethyle vermuten läßt. Um Klarheit zu schaffen, müßten zunächst die Mg-Verbb. isoliert und rein dargestellt werden. — Die neue Darst.-Methode des Triphenylmethyls dürfte auch für die Gewinnung von homologen und substituierten Triphenylmethylen geeignet sein.

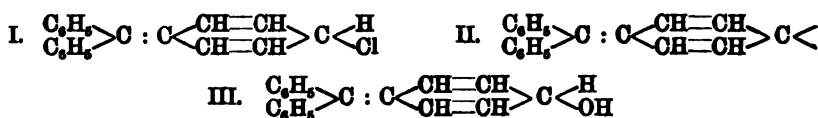
p-Benzoyltriphenylmethan. *p*-Tolylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Einw. von $AlCl_3$ auf Benzoylchlorid und Toluol gewonnen, wurde in das *Dibromid* übergeführt (F. 82°). Dieses lieferte dann mit Bzl. u. $AlCl_3$ das *p*-Benzoyltriphenylmethan, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle aus Bzl. u. Ä.; F. 162,5—163°; löst sich in k. H_2SO_4 und fällt beim Verd. unverändert aus. Ist identisch mit dem Körper aus Benzaldehyd u. der α -Mg-Verb. — Um die Vermutung zu widerlegen, daß das Triphenylmethyl aus der α -Mg-Verb. unter H-Abspaltung hervorgeht:



wurde durch Ausführung der Zers. im Meßrohr festgestellt, daß kein H sich bildet. — Vf. schildert eingehend den Rk.-Verlauf bei Entstehung der α -Mg-Verb. unter gleichzeitiger B. von *Triphenylmethyl*. Die Ausbeute an Triphenylmethyl steigt mit der Konzentration der Triphenylmethanlag. und mit der Lebhaftigkeit des Siedens des Ä. Weitere Versuchsreihen lehren, daß die Ausbeute an Triphenylmethyl ihr Maximum erreicht in dem Moment, wo die Menge des unveränderten Triphenylchlormethans stark abnimmt, und die Menge der Mg-Verb. zugleich stark ansteigt. — Durch mehrere, unter wechselnden Bedingungen ausgeführte Verss. wurde festgestellt, daß Triphenylchlormethan bei der Einw. sowohl auf seine α - wie auf seine β -Mg-Verb. *Triphenylmethyl* liefert. — Zum Schluß führt Vf. den experimentellen Nachweis, daß dieselbe β -Mg-Verb. mit Benzaldehyd β -Benzpinakolin besw. Tetraphenyläthylen, mit Triphenylchlormethan aber Triphenylmethyl liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2316—29. 8/6. [10/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Eidgen. Polytechn.)

STELZNER.

F. Kehrmann und F. Wentzel, *Bemerkungen zur Mitteilung Gombergs: Tautomerie in der Triphenylmethanreihe*. Nach Ansicht der Vf. bringt GOMBERG'S Theorie der *Chinocarboniumbasen und -salze* (S. 57) im Vergleich zu ihrer älteren Hypothese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I. 44) der tautomeren Carbinolsalze nichts wesentlich Neues; denn, wie man sich den Salmiak aus $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ oder aber aus $(\text{NH}_4)\text{OH} + \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ entstanden denken kann, so vermag das dem $\text{NH}_3 < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ vergleichbare Chlorid I. aus dem ungesättigten Rest II. durch Addition von HCl und aus dem Chinol III. durch Austausch von OH gegen Cl



hervorzugehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2755—56. 8/6. [26/5.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

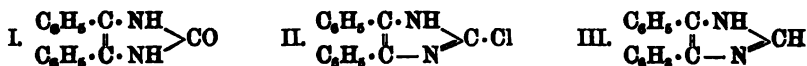
Hans Meyer, *Zur Phenolphthaleinfrage*. Nach der Ansicht des Vf. haben die Arbeiten von GREEN u. KING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2385; C. 1906. II. 250) und von R. MEYER u. MARX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1437; C. 1907. I. 1414), die kritisch besprochen werden, keine Klärung hinsichtlich der Konstitution der Phenolphthaleinsalze u. der chinoid angesehenen Derivate dieser Substanz gebracht. — Die *Lactondialkyläther des Tetrabromphenolphthaleins* werden durch Schütteln einer kalialkal. Lsg. von Tetrabromphenolphthalein mit Dimethylsulfat besw. Diäthylsulfat erhalten. — *Dimethyläther*. Farblose Krystalle aus Eg.; F. 205—206°; wl. in A., ll. in Eg. — Bei der Alkoxybest. nach ZEISEL erfordern diese Verbh. die Zugabe von Acetanhydrid oder Eg. zu der HJ, um bei der Schwerlöslichkeit ein zuverlässiges Resultat zu erhalten. — Der Vf. diskutiert die Formeln, welche R. MEYER u. GILKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1454; C. 1907. I. 1417) für das Reduktionsprod. des Phenolphthaleinoxims aufgestellt haben, und weist darauf hin, daß er für dieses Produkt bereits vor mehreren Jahren durch Synthese die Zss. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Monatshefte f. Chemie 20. 337; C. 99. II. 763) ermittelt hat. $\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2430—33. 8/6. [8/5.] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.)

SCHMIDT.

J. Popovici, *Über o-(2,2')-Dinitrobenzoin*. Während die Kondensation des

Benzaldehyd zu Benzoin nach ZINCKE (LIEBIGS Ann. 198. 150) sehr leicht erfolgt, läßt sich die gleiche Rk. bei Substitutionsprodd. dieses Aldehyds oft nur unter bestimmten Bedingungen erreichen; vgl. z. B. die Beobachtungen von BÖSLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 323) bei der Darstellung des Cuminoins und Anisoins, denen sich nunmehr die Erfahrungen des Vfa. beim *o*-Nitrobenzaldehyd anreihen. — Durch Nitrieren des Benzils erhielt ZAGUMENNY zwei Dinitrobenzile von den FF. 131, bzw. 147°. Vf. glaubt, daß das von ihm aus *o*-Dinitrobenzoin dargestellte *o*-Dinitrobenzil, F. 151°, mit dem vom F. 147° eventuell identisch ist. — *o*-(2,2')-Dinitrobenzoin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von *o*-Nitrobenzaldehyd und KCN in 50%ig. A. gewonnen. Blaßgelbe Nadeln aus A.; F. 155,5°; ll. in Eg. und Chlf.; l. in A. (1:50); unl. in Ä., PAe. und W. — Das *o*-(2,2')-Dinitrobenzil entstand bei der Oxydation von *o*-Dinitrobenzoin mit Chromsäure in Eg. Farblose Stäbe aus A.; F. 151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2562—63. 8/6. [6/5.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

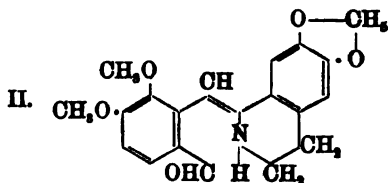
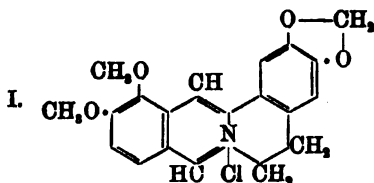
H. Biltz, *Über Diphenylimidasol und Diphenyl- μ -chlorimidazol*. Will man das Diphenylimidasol (III.) durch Reduktion des leicht zugänglichen (BILTZ, LIEBIGS Ann. 339. 265; C. 1905. II. 45) Diphenylimidasolons (I.) gewinnen, so gelingt dies nur auf dem Umwege über das Diphenyl- μ -chlorimidazol (II.), welches man mit Phosphoroxychlorid darstellen und dann direkt reduzieren kann. — Die Versa. wurden von H. Edlefsen ausgeführt.



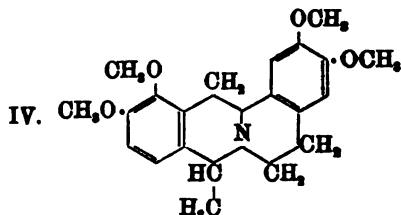
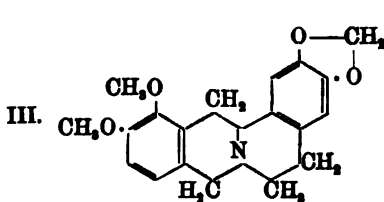
Diphenyl- μ -chlorimidazol (II.) entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von Diphenylimidasolon (III.) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 135—140°. Nadeln aus Eg. + W. oder aus A.; F. 217,5°; ll. in A., Eg., Aceton und Essigester; wl. in Bzl. und Ä.; swl. in Chlf. und Lg. — Eine Rückverwandlung in Diphenylimidasolon gelang auf keine Weise. Durch Einw. von 10%ig. HNO_3 entsteht quantitativ *Benzil*, F. 95°; in Lsg. konnte *Harnstoff* nachgewiesen werden. — *N*-Acetylverb. des *Diphenyl- μ -chlorimidazols*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus *Diphenyl- μ -chlorimidazol* und Acetanhydrid. Krystalle aus Acetanhydrid; F. 185°. Spaltet sich schon teilweise mit W. oder A., ganz mit alkoh. KOH bei Zimmertemperatur. — HCl-Salz des *Diphenyl- μ -chlorimidazols*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$. Nadeln; F. 167—168°; all. in A. und Chlf.; sonst wl. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus verd. H_2SO_4 ; F. 123—124° unter lebhafter Zers.; wird durch W. und durch feuchte Luft hydrolytisch gespalten. — *Diphenylimidasol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2$, durch Reduktion von *Diphenyl- μ -chlorimidazol* mit Zn u. HCl erhalten. Krystalle aus A. + wenig W.; F. 230°; ll. in A., Chlf., Aceton, Essigester; l. in Ä., Bzl., Lg.; unl. in W. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Zu Büscheln vereinigte Prismen; ll. in A., Essigsäure; l. in Chlf., Bzl.; wl. in Essigester; swl. in Ä. u. Lg.; ll. in W.; wl. in mit HCl angesäuertem W. F. ist nicht zu bestimmen, da das Salz schon bei 140° HCl verliert. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, bräunliche Krystallblättchen. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, Krystalle; trübt sich oberhalb 150° unter Dunkelfärbung. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$, Prismen aus W.; zers. sich bei 164°; wl. in A. und Eg.; swl. in Bzl. und Aceton; sonst unl. Kann, da in k. W. fast unl., zur Fällung von HNO_3 benutzt werden. — Oxalat, $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Blättchen aus viel A.; zers. sich bei 244°; all. in Eg., wl. in A.; sonst fast unl. — Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$, abgestumpfte Prismen; F. 135°; ll. in A., Eg.; wl. in Essigester; swl. in W. und Chlf.; fast unl. in Ä., Bzl. und Lg. — *Acetylverb. des Diphenylimidasols*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_2$, aus *Diphenylimidasol* u. Acetanhydrid. Büschelförmig gruppierte Nadeln aus A. oder Acetanhydrid; F. 149,5°; l. in Lg.; ll. in Ä.; sonst all. Setzt sich mit W. langsam

zum wasserlöslichen Acetat um. — Durch Oxydation des Diphenylimidasols mit KMnO_4 konnte nur *Dibenzoylharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$, erhalten werden. Fächerförmig ausgefaserte Nadelbüschel aus A. oder Eg.; F. 203° ; bei stärkerem Erhitzen tritt Zers. unter B. von *Bensonitril* ein. Ll. in A., Eg., Aceton; l. in Chlf., Essigester, Bzl.; wl. in Ä., swl. in Lg. — *Additionsprod. von Diphenylimidasol und Diphenyloxytriasin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$, in Essigester dargestellt. Hellgelbe Nadelchen aus Chlf.; F. $184-185^\circ$. — Auch *Diphenylimidasol* vereinigt sich mit *Diphenyloxytriasin* zu einem gelben Prod. vom F. $258-259^\circ$, das durch Erwärmen mit Eg. gespalten wird. Diese Körper sind wohl als salzartige Stoffe aufzufassen, in denen das Diphenyloxytriasin der saure Bestandteil ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2630-36. 8/6. [25/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

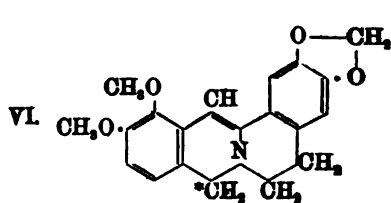
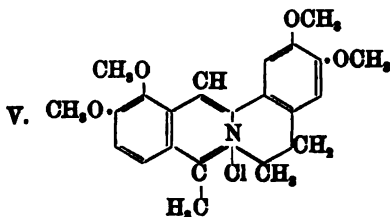
Martin Freund u. Fritz Mayer, Über Homologe des Berberins und Canadins. Nach GADAMER sind die *Berberinsalze* als Isochinolinammoniumverbb. (I.) aufzufassen, während das Alkaloid selbst einen Aldehyd II., das *Berberinal*, darstellt,



der mit SS. unter Ringschließung die ursprünglichen Ammoniumsalze zurückliefert. Das in der Wurzel von *Hydrastis canadens.* vorkommende *Canadin* ist ein Tetrahydroberberin III., das durch Reduktion von I. künstlich dargestellt u. durch Oxydation wieder in Berberin zurückverwandelt werden kann. In demselben Verhältnis wie Canadin zum Berberin steht das in der Wurzel von *Corydalis cava* aufgefundene *Corydalin* (IV.) zum *Dehydrocorydalin* (V.). — Die Reduktion von I. und V. kann

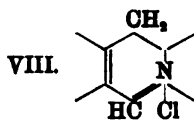
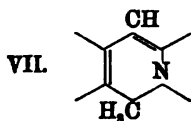


sich jedoch theoretisch in 2 Phasen vollziehen, deren erste darin besteht, daß unter Addition von H_2 eine Doppelbindung gelöst wird; je nachdem dies nun die Bin-

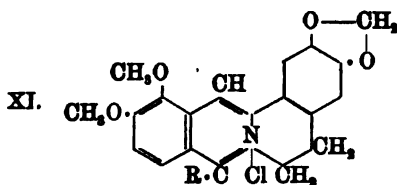
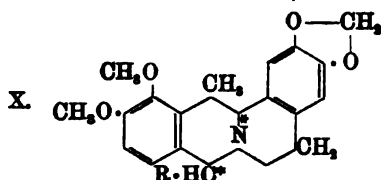


dung N(1),6 oder 2,3 ist, können Isomere mit den Komplexen VII. oder VIII. entstehen. In der Berberinreihe ist die erste dieser beiden Formen von GADAMER

durch Behandeln des Alkaloids mit KOH gewonnen worden; hierbei ergibt der Aldehyd im Sinne der CANNIZZAROSchen Rk. neben der zugehörigen S. den Alkohol IX., der alsbald unter Wasserabspaltung in *Dihydroberberin* (VI.) übergeht. An

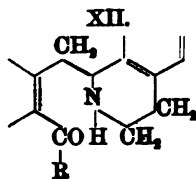


dem mit * bezeichneten C-Atome alkylierte Homologe dieser Base lassen sich nach FREUND und BECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4673; C. 1905. I. 383) aus Berberinal oder Berberinsalzen mittels der Alkylmagnesiumverb. gewinnen. Es war nun zu erwarten, daß diese Basen bei der Reduktion H_2 aufnehmen u. in Homologe des Canadins übergehen würden, die 2 asym. C-Atome (in Formel X. durch * kenntlich gemacht) enthalten und dementsprechend in 2 räumlich isomeren Racemformen existieren müssen. In der Tat gelang es, aus dem Propyldihydroberberin zwei verschiedene Propyltetrahydroberberine darzustellen, deren Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten bisher allerdings nicht möglich war. — In ähnlicher Weise wie diese Homologen des Canadins und nahen Verwandten des Corydalins sind auch die durch Entziehung von 2 Atomen H aus den Alkyldihydroberberinen erhältlichen Homologen XI. des Berberins von Interesse; die letzteren Salzen ent-



sprechenden Basen, die Ketone vom Typus XII., waren nicht in krystallisierte Form zu bringen.

α -Methyltetrahydroberberinhydrochlorid, $C_{21}H_{24}O_4NCl$, wurde durch Lösen der Base (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2652; C. 1905. II. 637) durch Lösen der Base in A. und Fällen mit verd. HCl dargestellt; Nadeln aus verd. A.; F. 264° nach vorhergehendem Erweichen; leichter in h. A., schwerer in h. W. l. — Durch 3-stdg. Erhitzen mit Jod in A. oder, besser, durch Oxydieren mit Brom in Eg. geht das Salz in α -Methyldihydroberberin über, dessen Jodhydrat, $C_{21}H_{20}O_4NJ$, aus viel verd. A. in goldgelben, verfilzten Nadeln krystallisiert; bei 110° getrocknet, zers. diese sich bei 255–280°. — Nitrat, $C_{21}H_{24}O_4N \cdot NO_3$, aus der wss.-alkoh. Lsg. des Jodids + $AgNO_3$; hellgelbe, in W. leichter l. Nadeln, die, längere Zeit bei 140° getrocknet, sich bei 240–250° zers. — α -Äthylidihydroberberin, aus Berberinchlorhydrat + $C_2H_5 \cdot MgJ$ durch mehrstg. Erhitzen in A. u. Zers. des Prod. mit W. + HCl gewonnen; Blätter aus A.; F. 164 bis 165°. — Jodhydrat, $C_{23}H_{28}O_4N \cdot HJ$. Braungelbe Blättchen aus verd. A.; F. 223°. — α -Äthyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{28}O_4N$, entstand durch elektrolytische Reduktion des α -Äthylidihydroberberins an Bleikathoden in eisgekühltem A. + 30%ig. H_2SO_4 . Blättchen oder Säulen aus A.; F. 151–152°. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{28}O_4N \cdot HCl$. Verfilzte Blättchen aus verd. A., die bei 220° erweichen und bei 245° unter Zers. schm. — Das α -Äthylberberin wurde wie das Methylderivat durch Oxydation der



XI. 2.

dihydrirten Base mit Brom oder Jod erhalten; es bildet eine amorphe, in Bzl., A., Ä. ll., dunkelbraune M. — Jodhydrat, $C_{22}H_{22}O_4NJ$. Goldgelbe Nadeln aus verd. A., die sich bei 230° dunkel färben und bei 248° zers. — Nitrat, $C_{22}H_{22}O_4N \cdot NO_3$. Gelbe, in W. leichter als das Jodid l. Nadeln, deren Zers. bei 240° beginnt. — α -Propyldihydroberberin, $C_{23}H_{25}O_4N$, aus Berberinchlorid und $C_2H_5 \cdot MgJ$; warzenförmig gruppierte, gelbe Blättchen aus A.; F. 132° . — Hydrojodid, $C_{23}H_{25}O_4N \cdot HJ$. Gelbe Blätter oder Warzen aus A.; F. 207° nach vorausgehendem Erweichen. — Das α -Propyltetrahydroberberin, das durch elektrolytische Reduktion der Dihydroverb. hergestellt war, erwies sich als Gemisch zweier Verb., der α - und der β -Base, die sich auf Grund der Tatsache — allerdings nur schwierig — trennen ließen, daß das Nitrat der β -Verb. in A. etwas schwerer l. ist. — α -Propyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$. Fläche, schwach grüngelb fluorescierende Säulen aus A.; F. 111 – 114° . — Nitrat. In h., verd. A. l. Nadeln; Zers.-Punkt 203 – 212° . — Hydrochlorid. In h., verd. A. ll., sich bei 230 – 240° zers. Nadeln. — β -pseudo- α -Propyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$, flache Tafeln aus A. + Bzl.; F. 177 – 179° . — Nitrat. Kleine, in h., verd. A. zwl. Warzen vom Zers.-Punkt 200° . — Hydrochlorid. Rechteckige, in h., verd. A. etwas schwerer l. Blättchen; Zers.-Punkt ca. 245° . — Die Oxydation der Dihydrobase zum α -Propylberberin gelang nur mit Brom in Eg. — Jodhydrat, $C_{23}H_{24}O_4NJ$. Goldgelbe Nadeln aus verd. A., die sich bei 230° bräunen, bei 240° sintern und sich bei 246° zers. — Das wl. α -Methyltetrahydroberberinchlorid ist nach H. MEYER u. HENTZ physiologisch fast wirkungslos, das entsprechende Salz des α -Äthyldihydroberberins zeigte ausgeprägte, lokal schädigende Eigenschaften: es verätzt die Cornea, tötet einzellige Lebewesen, bringt Muskeln zum Erstarren, lähmt weiße Blutkörperchen etc.; in das Gefäßsystem injiziert, veranlaßt es Puls- und Atembeschleunigung, verursacht aber, im Gegensatz zum Hydrastinin und Cotarnin keine Blutdrucksteigerung durch Gefäßverengung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2604–14. 8/6. [Mai.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

C. E. Bradley, *Das Vorkommen von Cumarin in Achlys triphylla*. Achlys triphylla ist eine in den Nadelwäldern der Cascade Mountains von Britisch Columbien bis Kalifornien häufig vorkommende Berberidee, die „elk weed“ oder häufiger, ihres Geruches wegen, „wild vanilla“ genannt wird. Aus dieser Pflanze hat Vf. Cumarin isoliert. Die Ausbeute beim Ausschütteln des wss. Extraktes nach REINSCH (Jahresber. 1867. 439) betrug $0,20\%$ der lufttrocknen Pflanze. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 606–7. April. Corvallis, Oregon.)

ALEXANDER.

Arthur George Perkin, *Eine indigoliefernde Pflanze*. Vf. untersucht die von den Eingeborenen der Sierra Leona und des westlichen Sudan zur Bereitung eines Farbstoffs benutzte „Gara-Pflanze“ (Lonchocarpus cyanescens) eine Papilionacee, und findet, daß sich aus derselben mit Natriumhydrosulfidlg. und Natronlauge Indigotin extrahieren läßt, und zwar aus 250 g des rohen getrockneten Materials $1,65$ g. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 389–90. 30/4. [18/3.*])

POSNER.

P. Carles, *Fluor in den Schalen der nichtmarinen Mollusken*. Seinen früheren Verss. über den Fluorgehalt der Meermolluskenschalen (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 437; C. 1907. I. 1141) schließt Vf. Bestat. des Fluorgehaltes der Schalen von in fließendem oder stehendem Süßwasser und in freier Luft lebenden Mollusken an. In allen untersuchten Fällen ist Fluor, an Erdalkali gebunden, zugegen, aber

beträchtlich weniger als bei den Meermollusken (0,002—0,004% gegen 0,012%). Das Fluor ist in Flußwasser und Sümpfen weit verbreiteter, als man angenommen, und findet sich auch in den Blättern, die den Schnecken zur Nahrung dienen. Die Fluorverb. scheinen eine allgemeine Funktion für die B. und Festigkeit aller tierischen Skelette zu besitzen. Untersucht wurden Muscheln des Tarnflusses, Teichschnecken, Tellerschnecken (Planorbis), Landschnecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1240. [3/6.*])
LÖB.

J. Wohlgemuth, *Untersuchungen über den Pankreassaft des Menschen. 4. Mitteilung. Über ein in ihm enthaltenes komplexes Hämolyisin und über die Darstellung des Lecithids.* Im Pankreassaft des Menschen findet sich ein Hämolyisin (und zwar ein Autohämolyisin), das durch die Ggw. von Lecithin aktiviert wird. Mit dem Lecithin ist es in der Lage, sich zu einem hämolytisch wirkenden Toxolecithid zu verbinden. Letzteres ist unl. in Ä., all. in W. und A., ist kochbeständig und bewirkt, mit Blut zusammengebracht, fast komplette Hämolyse. Der gefundene Parallelismus zwischen Umfang der Lipolyse und der Hämolyse in den einzelnen Saftportionen, ferner die Aktivierung beider Rkk. durch Mangansulfat sprechen vielleicht für einen Zusammenhang zwischen beiden. (Biochem. Ztschr. 4. 271—80. 6/6. [20/4.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

Leo Langstein u. Carl Neuberg, *Zur Kenntnis der Beschaffenheit des Harns von Kälbern in den ersten Lebenstagen.* Aus den Unters. geht hervor, daß beim Kalb in einem nicht geringen Prozentsatz von Fällen am ersten Lebenstage beträchtliche Mengen Lävulose ausgeschieden werden können. Namentlich wurde reichliches Auftreten von Lävulose in jenen Fällen beobachtet, in denen große Mengen Allantoin zur Ausscheidung gelangen. (Biochem. Ztschr. 4. 292—98. 6/6. [26/4.] Berlin. Lab. der Rinderklinik u. der chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

C. Neuberg und C. Reicher, *Lipolyse, Agglutination und Hämolyse. 2. Mitteilung.* Aus den Unters. der Vf. geht hervor, daß ein Parallelismus zwischen Fettspaltung und Hämolyse auch bei den Magen- und Pankreasfermenten besteht (vgl. C. NEUBERG und E. ROSENBERG, Berl. klin. Wchschr. Januar 1907), und daß bakterizide Sera sowie ein antitoxisches Serum fettspaltend wirken und zugleich auch hämolytisch sein können. (Biochem. Ztschr. 4. 281—91. 6/6. [20/4.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

S. W. Otolaki, *Das Lecithin des Knochenmarkes.* Die Unters. des Vf. ergaben, daß im Knochenmark Lecithin enthalten ist. Während das BERGELLSche Verf. zur D. des Lecithins aus dem Knochenmark sich als nicht geeignet erwies, war die folgende Methode am vorteilhaftesten: Extraktion des Knochenmarkes mit 96%igem A. beim Erwärmen, Bearbeitung des Alkoholextraktes mit Ä. und Entfernung der abgetrennten Substanzen durch Dekantation, Eindampfen der äther.-alkoh. Lsg. bis zum trockenen Rückstand, Lösen des letzteren durch Ä., aus dem das Lecithin mit Aceton gefällt wird. Das in der Alkohollsg. befindliche Lecithin scheidet sich durch Abkühlung der Lsg. durch flüssige Luft ab, was man, falls das Lecithin in der Lsg. sich in reinem Zustande befindet, zu seiner Ausfällung benutzen kann. (Biochem. Ztschr. 4. 124—53. 6/6. [4/4.] St. Petersburg. Chem. Abt. des kais. Inst. für exper. Medizin.)
RONA.

W. Glikin, *Über den Lecithingehalt des Knochenmarks bei Tieren und beim Menschen.* Vf. führte die quantitative Best. des Lecithingehaltes im Knochenmark des Menschen u. verschiedener Tiere aus. Die Resultate der Unters. sind in Tabellen

wiedergegeben. Die Mittelwerte des Lecithingehaltes differieren für erwachsene Individuen nicht wesentlich voneinander (ca. 2,45—3,0%), nur beim Pferd war der Wert bedeutend niedriger (1,45%). Bei neugeborenen Tieren ist das Mark besonders reich an Lecithin (31—37,7%); dieser Gehalt sinkt im Verlauf der ersten 5 Wochen auf die Hälfte (18,66%), nach 10 Wochen auf ein Viertel (9,52%). Im Kindermark wurde bei einem 13½ Monate alten Kinde 29,24%, bei einem 16monatlichen 24,93%, bei einem 2jährigen 13,38% gefunden. Mit zunehmendem Alter der Tiere und des Menschen beobachtet man eine stetige Abnahme des Lecithins. (Biochem. Ztschr. 4. 235—43. 6/6. [29/4.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtschaft. Hochschule.) RONA.

Preston Kyes, *Über die Lecithide des Schlangengiftes*. Die Unters. des Vfs. führen zu dem Schluß (bestüglich der zahlreichen experimentellen Einzelheiten cf. Original), daß es sich bei der B. der *Schlangengiftlecithide* um einen synthetischen Prozeß handelt; das Lecithin ist in dem wirksamen Prod. nicht mehr als solches, sondern als Monofettsäurelecithin enthalten. Man muß bei der Synthese von Kobramboceptor und Lecithin vier verschiedene Typen der Reaktionsprodd. unterscheiden: 1. Die kompletten Lecithide, 1. in A., durch Lecithin nicht verstärkbar und dem Antivenin gegenüber nicht reaktionsfähig. Sie sind ein Gemisch von Lecithiden, von denen das eine das hämolytische Prinzip ist. 2. Inkomplette Lecithide, alkoholunl., durch Antivenin nicht neutralisierbar, aber verstärkbar durch Lecithin. 3. Inkomplette Lecithide, die eine mehr oder weniger starke oder auch gar keine hämolytische Wrkg. bei Lecithinzusatz besitzen. 4. Das gereinigte hämolytische Prinzip, das vielleicht den nativen Kobramboceptor darstellt, vielleicht aber auch ein extremes inkomplettes Lecithid, durch Lecithin verstärkbar, alkoholunl. und neutralisierbar durch das Antivenin. (Biochem. Ztschr. 4. 99—123. 6/6. [19/3.] Frankfurt a. M. K. Inst. für exper. Therapie.) RONA.

J. Morgenroth und U. Carpi, *Über Toxolecithide*. 1. Mitteilung. Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit seien folgende hervorgehoben: Das hämolytische Prolecithid des Cobragiftes verliert nach kurz dauernder Einwrkg. von Pepsin in salzsaurer (nicht in neutraler) Lsg. bei 37—40° seine Wirksamkeit. Im Gegensatz zu dem Prolecithid ist das isolierte hämolytische Toxolecithid des Cobragiftes dem Pepsin gegenüber in hohem Grade resistent. Diese Resistenz zeigt auch das nicht isolierte Lecithid, das bei Vereinigung einer wss. Lsg. von Cobragift u. einer wss. Suspension von Lecithin entsteht. Wegen dieses Verhaltens, wie auch der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des Toxo- u. des Prolecithids ist man jedoch kaum berechtigt, dem Prolecithid die Eiweißnatur abzusprechen (vgl. MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztschr. 4. 11; C. 1907. I. 1634). Die Wrkg. des Pepsins auf das Prolecithid wird durch das Pferdeserum gehemmt. Trypsin in neutraler Lsg. (die alkal. ist nicht anwendbar) zeigt ähnliche, aber weit weniger ausgeprägte Differenz wie das Pepsin. Papain greift wenigstens bei kurz dauernder Einwrkg. weder das Pro-, noch das Toxolecithid an. Weitere Verss. zeigen, daß die B. eines Toxolecithids des ursprünglichen Neurotoxins des Cobragiftes (mit sehr geringer Ausbeute) anzunehmen ist. (Biochem. Ztschr. 4. 248—67. 6/6. [1/5.] Berlin. Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

J. Tissot, *Einige Ergebnisse bei vollständiger Erfüllung der physiologischen Bedingungen, welchen die Respirationsapparate ohne Gefahr für den Aufenthalt und die Arbeit in nicht respirablen Atmosphären genügen müssen*. Vf. betont die Notwendigkeit nasaler Atmung, des normalen Druckes der Inspirations- und Expirationsluft, der sicheren Kohlensäureabsorption aus der letzteren, besonders bei

Muskelarbeit, dichter Verschlüsse, genügender Sauerstoffzufuhr etc. und beschreibt einige Versuchsergebnisse, die in einem nicht näher angegebenen, aber den Anforderungen genügenden App. erhalten wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1172—75. [27/5.*]) LÖB.

W. Ustjanzew, *Zur Physiologie des Blinddarmes bei den Pflansenfressern*. Die Verss. zeigen, daß die Verdaulichkeit der Rohfaser und Pentosane durch die Ausschaltung des Blinddarmes der Kaninchen stark verringert wird, besonders bei der Verfütterung des Hafers. Auch die Ausnutzung der Mineralstoffe und der N-freien Extraktstoffe wird durch den Blinddarm merklich verbessert. Bei Kaninchen muß demnach dem Blinddarm eine nützliche Rolle für die Ausnutzung cellulosehaltiger Substanzen zugeschrieben werden. (Biochem. Ztschr. 4. 154—71. 6/6. [2/4.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule u. Landwirtsch. Akad. zu Nowo-Alexandria, Rußland.) RONA.

A. Mouneyrat, *Einfluß der schnellen Luftverdrängung im Automobil auf den Stoffwechsel*. Infolge der starken Luftbewegung im schnellen Automobil wird bei Normalen, Anämischen und Neurasthenikern die Zahl der roten Blutkörperchen und der Hämoglobingehalt erhöht; die Urinalysen weisen auf stark gesteigerten Stoffwechsel. Der Schlaf wird günstig beeinflusst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1241—42. [3/6.*]) LÖB.

Katharina Kowalewaki u. M. Markewicz, *Über das Schicksal des Ammoniaks im Organismus des Hundes bei intravenöser Injektion von kohlensaurem Ammoniak*. Wie die Verss. zeigen, verschwindet das ins Blut von Hunden eingeführte kohlensaure Ammoniak schnell aus ihm, u. der NH_3 -Gehalt des Blutes kehrt schnell zur Norm zurück. Das ins Blut eingeführte und aus ihm verschwundene überschüssige NH_3 wird zuerst in den Organen deponiert, wo es lockere Verbb. eingeht. In allen Verss. mit Einführung von NH_3 ins Blut von Hunden wurde der NH_3 -Gehalt der Organe erhöht gefunden. Der Organismus befreit sich von NH_3 , indem er dasselbe in Harnstoff verwandelt oder in Form von Ammoniaksalzen mit dem Harn absondert. (Biochem. Ztschr. 4. 196—209. 6/6. [10/4.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. d. med. Hochschule f. Frauen.) RONA.

S. Sealskin u. Katharina Kowalewaki, *Über das Schicksal des Phenylharnstoffs und der Oxanilsäure im Organismus des Hundes*. Nach Darreichung von Phenylharnstoff an einen Hund (im Verlaufe von 2 Tagen je 5 g) wird im Harn *p*-Aminophenol in Form der Ätherschwefelsäure ausgeschieden. Oxanilsäure wird hingegen als solche ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 4. 210—14. 6/6. [10/4.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. der med. Hochschule für Frauen.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Zoffmann, *Die Qualität der Margarine und ihre Mikroorganismen*. Vf. weist auf die verschiedenen Verhältnisse hin, unter denen in den einzelnen Gegenden die Margarinefabrikation betrieben werden muß. In den Rheingegenden wird der größte Teil der Margarine aus ungesäuerter Milch gekirnt. U. Mk. zeigte gute Margarine, sowohl frisch gekirnt, als auch 2—4 Wochen alt, hauptsächlich Milchsäurebakterien der Diplokokkenform, doch ist diese Margarine ebenso haltbar wie die nördlicher Länder. Man wird, wie bei der Herst. von Naturbutter, immer dafür sorgen müssen, daß die zu benutzende Milch und Buttermilch die Milchsäure-

bakterien überwiegend als Diplokokken haben müssen. Läßt man die Milch sauer werden, wodurch sich überwiegend lange Streptokokken entwickeln, bekommt man nie eine feinschmeckende Margarine. Vf. berichtet noch, daß in Kopenhagen eine Margarine entdeckt wurde, der Hühnereier zugesetzt waren, wodurch sie natürlich schnell verdarb, einen widerlichen Geruch annahm und u. Mk. eine Unzahl von Fäulnisbakterien zeigte. In einem andern Falle hatte die in Pappschachteln aufbewahrte Margarine sich beim Lagern so ausgedehnt, daß die Schachteln zerbrachen. Die Ursache war, daß man zu dem W. in die Mischmaschine Glucose gesetzt hatte (Glucose erhöht das Wasseraufnahmevermögen der Margarine); durch die vorhandenen Gärpilze wurde eine Gärung unter CO_2 -Entw. hervorgerufen. Je größer der Wassergehalt ist, um so weniger haltbar ist die Margarine; als Höchstgrenze wäre für Butter wie für Margarine 14% anzunehmen. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 14. 132—33. Juni. Kopenhagen.)
ROTH-Cöthen.

W. Seifert, *Ergebnisse neuerer Studien über die Bildung und den Ausbau des Weines. (Über die Entstehung der höheren einwertigen Alkohole und über die Säureabnahme im Wein.)* 1. Die Entstehung der Fuselöle. Mit Reinhohe vergorener Wein enthält beträchtliche Mengen Fuselöl (in einem Falle nach 4 Wochen 0,067% vom A., nach RÖSE bestimmt); der Fuselölgehalt steigt beim Lagern (nach 10 Wochen 0,172%) und wird auch durch die Ggw. von Bakterien während der Gärung (von 0,172 auf 212%) sowie durch nachträglichen Zusatz von Bakterien nach vollendeter Gärung (von 0,086 auf 0,234%) erhöht. Das beträchtliche Anwachsen des Fuselölgehaltes bei der Lagerung nach der Gärung dürfte auf die Tätigkeit proteolytischer Enzyme und die Spaltung der dadurch gebildeten Aminosäuren nach F. EHRLICH zurückzuführen sein. *Önanthäther* entsteht ebenfalls auch bei der Gärung mit reiner Hefe; da er besonders beim Kochen der Hefe an das Destillat in größerer Menge abgegeben wird, und da er ferner nicht nur aus Estern des Äthylalkohols, sondern auch von höheren Alkoholen, namentlich Amylalkohol besteht, so dürften auch die Fuselöle, ebenso wie der Äthylalkohol im Innern der Zelle gebildet werden.

2. Die Säureabnahme im Wein ist nur zum geringen Teil auf das Ausfallen von Weinstein zurückzuführen; der dadurch veranlaßte Rückgang wird selten mehr als 1,3% betragen. Die Hauptursache sind vielmehr bestimmte Mikrokokken, welche die *Äpfelsäure* des Weines in Milchsäure und CO_2 spalten (SEIFERT, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 4. 980; 6. 587; C. 1901. II. 1133; 1903. II. 257). Bei längerem Verbleiben des Weines auf der Hefe vermag auch diese, aber viel weniger energisch, Äpfelsäure zu zerstören, ob unter B. von Milchsäure, bleibt noch zu entscheiden. MEISSNER (II. Bericht der Versuchsanstalt Weinaberg, 1905. 74) hat gezeigt, daß manche Heferassen auch ganz beträchtliche Mengen von Milchsäure zum Verschwinden bringen können. Verss. des Vf. nach dieser Richtung ergaben ebenfalls bei verschiedenen Hefearten eine Verminderung der Milchsäure, aber in viel geringerem Maße, es wurden höchstens etwa 10% der zugesetzten Milchsäure zerstört; in anderen Fällen fand überhaupt keine Änderung des Gehaltes an Milchsäure statt. (Klosterneuburg. 7/6. 27 Seiten. Sep. vom Verfasser.)

MEISENHEIMER.

Josef Trummer, *Veränderungen der Weine beim Aufbewahren in Metallgefäßen.* Entsprechend der verschiedenen Zus. ist Wein einer stärkeren, schädigenden Einw. durch Metalle unterworfen als Bier. Rotwein, 5 Wochen im verzinnten Eisenfaß im Keller gelagert, nahm einen metallischen Geschmack und widerlichen Geruch an u. war stark getrübt. Der Säuregehalt war von 5,5 auf 4,9% zurückgegangen; der Wein enthielt H_2S und in der Trübung auch Zinn. Die Trübung bestand bei mkr. Unters. aus kokkenähnlichen Kügelchen; indessen bot auch ein mit 0,25 g Salicylsäure pro Liter, einer als Antisepticum sicherlich genügenden Menge, ver-

setzter über Zinn gelagerter Rotwein dieselben Erscheinungen und dasselbe Bild. Weißwein verhielt sich ebenso. Versänte Eisenfässer sind also zur Lagerung von Weinen unbrauchbar. Aluminium bewirkt keine nennenswerte Veränderung, dagegen natürlich sehr große Störungen das Kupfer, Messing, Nickel, Eisen, Blei u. Zink. Most scheint durch die Ggw. von Zinn weniger zu leiden als Wein. (Mitteilung aus dem chem. Versuchs- u. Hefereinsuchtlab. der K. K. höheren Lehranstalt für Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg. Sep. d. Vf. 4 Seiten. 5/6. 1907.)

MEISENHEIMER.

Oskar Lobeck, Wermutweine. Nach § 3, Abs. 5 des Weingesetzes vom 24/5. 1901 ist die Verwendung von Essenzen, Weinstein, Weinsäure, künstlichen Moststoffen und Bouquets bei der Herst. von Wermutwein verboten. Es dürfen demnach nur Kräuter und Kräuterextrakte benutzt werden; die Grundlage muß aber stets ein Naturwein sein, wie dies jetzt auch im neuen italienischen Weingesetz vom 11./7. 1904 bestimmt worden ist. Die Darst. der Wermutweine erfolgt auf dreierlei Art. Entweder werden 1. zum Naturweine die Tinkturen der benutzten Drogen gegeben, oder 2. die zerkleinerten Drogen werden mit Spiritus oder Kognak ausgesogen, und dieser Auszug wird dem Weine zugefügt, oder 3. die zerkleinerten Drogen werden mit dem Weine selbst maceriert, abgepreßt und filtriert. Außer Wermutkraut werden noch verwendet Alant- u. Angelikawurzel, Benediktinerkraut, Kalmus, Enzian, Galgant, Gewürnelken, Ingwer, Muskatnuß u. a. m.; manche Fabrikanten benutzen wohl auch die in den eben genannten Pflanzenteilen enthaltenen ätherischen Öle; schließlich wird der Wein noch mit Zuckerlag. gestüßt u. gespritet.

Vf. hat nun 26 selbst eingekaufte Wermutweine, teils importierte italienische Originalweine, teils solche, die in Deutschland auf Flaschen gefüllt oder vollständig hier hergestellt wurden, untersucht, um festzustellen, ob es möglich wäre, Grenzsahlen für die Zus. dieser Weine zu gewinnen. Die Ergebnisse dieser Unters., auf deren tabellarische Zusammenstellung verwiesen sei, sind, daß dies nicht möglich ist, da, wie zu erwarten war, die Zus. zu sehr schwankt. Zur Beurteilung dieser Weine ist demnach in erster Linie die Frage zu beantworten, ob die Grundlage ein Naturwein ist, oder nicht, u. man findet einen Anhalt für die Beurteilung der Qualität darin, daß Wermutweine, die Südweine als Grundlage haben, die nicht zu stark gespritet und gesüßert oder verdünnt sind, als besser bezeichnet werden müssen als Wermutweine aus anderen Naturweinen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 184—89. 30/5. [18/5.] Leipsig. Lab. v. Dr. S. KÜTTNER u. CHR. ULRICH.) RÜHLE.

K. Fischer und O. Gruenert, Über Zwiebackstüßpräparate. Die Verwendung von Seife zu Gebäck ist nach den Vff. in Holland nicht selten, und es wird dort eine fast reine Natronseife als „Seife für Bäcker“ öffentlich feilgehalten. In Deutschland konnten Vff. ein solches Verf. nicht direkt nachweisen, dagegen gelang es ihnen, 16 verschiedene Stüßpräparate zu erhalten, die in den Bäckereien als Zusatz zu Zwieback benutzt werden sollen. Eines derselben war gelbgefärbter Stärkesirup, ein zweites ein Malspräparat, die anderen stellten Gemische aus Stärkesirup, Fett und Alkalicarbonat dar, von denen zwei auch Weinsäure, bzw. Tartrate enthielten. Als Fett diente in einigen Fällen Schmalz allein, meist waren aber pflanzliche u. tierische Fette zugleich verwendet worden, u. es schwankte der Fettgehalt zwischen 6,52% und 46,31%. Mehrere Präparate waren gefärbt; in neun Präparaten konnte Seife in Mengen von 0,148—2,241% nachgewiesen werden. Da die Seife in den Präparaten indes eine allmähliche Zers. erleidet, so sind diese Werte nur angenähert richtig. Hinsichtlich der quantitativen Zus. der einzelnen Präparate ist das Original nachzulesen.

Zur Best. der Seife verrieben Vff. 10 g des Präparates mit 50 g W. und schüttelten dann die M. sechsmal mit Ä. aus, zweimal mit je 50 ccm und viermal

mit je 30 ccm. Die äth. Auszüge wurden dann sechsmal mit W. gewaschen, filtriert, der Ä. abdestilliert, der Rückstand in neutralem Äther-Alkohol gelöst u. mit $\frac{1}{10}$ n. Lange titriert. Die mit Ä. ausgezogene wss. Lsg. des Extraktes wurde dann mit HCl versetzt, genau wie eben angegeben mit Ä. ausgezogen und der Rückstand titriert. Aus dem Fettsäuregehalt der saueren Ausschüttung läßt sich die vorhandene Seife berechnen. Vff. legen hierbei das mittlere Mol.-Gew. einer Natronseife zu 296 zugrunde. Die erste Ausschüttung enthält die aus der zerlegten Seife stammenden Fettsäuren, sowie die kleineren oder größeren Mengen der in den angewandten Fetten enthaltenen freien Fettsäuren.

Der Zweck des Zusatzes von Seife zu Backwerk scheint zu sein, das Gebäck lockerer zu machen und eine bessere Bindung des Fettes und des Sirups zu bewirken. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 13. 692—97. 1/6. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Katharine I. Williams, *Die chemische Zusammensetzung gekochter vegetabilischer Nahrungsmittel. II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 244; C. 1904. I. 1225.) In der vorliegenden Abhandlung wird über die *Zus. cerealischer Nahrungsmittel* berichtet, die in der Weise subereitet worden waren, wie sie genossen zu werden pflegen:

	W. %	Asche %	Protein (N $\times$ 6,25) %	Fett %	Faser %	Rohstärke %	In % der wasserfreien Substanz		
							N	S	P
Griß	90,17	0,13	1,93	0,08	0,04	7,25	3,16	0,27	—
Sago	89,00	0,08	1,38	0,04	0,01	9,37	2,08	0,48	0,18
Oswego ¹⁾	87,32	0,14	2,88	0,02	0,01	8,68	3,64	0,39	0,30
Fadennudeln	87,14	0,13	2,44	0,01	0,07	10,82	3,04	0,19	0,38
Hominy ¹⁾	86,63	0,08	2,81	0,09	0,16	9,87	3,38	0,36	0,33
Arrowroot	93,41	0,02	0,30	Spur	0,01	6,10	0,75	0,18	0,40
Bengers Food ²⁾ (mit Milch gekocht)	88,30	0,57	2,15	2,57	0,23	8,17	2,95	0,41	0,37
Quaker Oats	92,48	0,24	1,65	0,32	0,09	6,24	3,53	0,42	0,50
Provost Oats	88,44	0,24	2,00	0,36	0,16	9,00	2,78	0,42	0,47
Mothers Oats	89,72	0,18	1,92	0,45	0,15	8,70	2,01	0,33	0,09
Farola fein ²⁾	90,24	0,06	1,84	0,02	0,06	7,83	3,02	0,35	0,07
Farola mittel	89,15	0,14	1,91	0,01	0,06	8,89	2,83	0,51	0,26
Farola grob	86,08	0,07	2,39	0,01	0,15	11,06	2,75	1,04	0,25
Florador grob ²⁾	89,45	0,10	1,80	0,01	0,08	8,67	2,74	0,44	0,26
Granola ²⁾	67,40	0,18	2,52	0,03	0,10	9,42	3,21	0,25	0,05
Perlgräuben	85,01	0,24	2,91	0,07	0,10	12,98	2,59	0,35	0,69
Grape Nuts ²⁾	7,53	2,07	17,26	0,60	2,20	73,08	2,99	0,30	0,12

¹⁾ Maispräparate. — ²⁾ Weizenpräparate. „Bengers Food“ ist aus dem Weizenendosperm hergestellt und enthält Pankreasextrakt. „Grape Nuts“ ist ein malzhaltiges, vorverdautes Präparat, das roh genossen wird.

Aus den erhaltenen Daten wurden die Nährwertverhältnisse berechnet, d. h. das Verhältnis des Proteingehaltes zu dem Gehalte an anderen Nährstoffen. Dabei wurde Fett mit 2,25 multipliziert und zu der Kohlehydratmenge addiert und diese Summe mit der Proteinmenge dividiert. Nach ATWATER müssen die Nährwertverhältnisse betragen: 1 : 5,5 (bei einer Frau mit leichter körperlicher Arbeit) bis 1 : 5,8 (bei einem Manne mit mäßiger körperlicher Arbeit). Bei den von der Verfasserin untersuchten Nahrungsmitteln schwankt das Nährwertverhältnis zwischen 1 : 3,4—1 : 6,5 (außer Arrowroot). Bei Arrowroot ist es 1 : 20,3, woraus

der vorwiegende Stärkegehalt ersichtlich ist. Bei der als Substitut für Arrowroot empfohlenen, weit billigeren, feinkörnigen Farola ist das Nährwertsverhältnis 1 : 4,3. Farola ist deshalb für Krankenkost weit besser geeignet, als Arrowroot. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 574—82. April. Bristol. Univ. Coll.) ALEXANDER.

S. Avery, *Mitteilungen sur Chemie des Bleichens von Mehl*. Für das Bleichen von Mehl sind Methoden angegeben worden, die auf der Anwendung von Chlor, naszierendem O_3 , Ozon, NO_2 und elektrisierter Luft beruhen. Bei den in Amerika technisch angewandten Methoden kommt nur auf chemischem oder elektrischem Wege erzeugtes NO_2 in Betracht. Nach Verss. des Vf. übt NO_2 den stärksten bleichenden Effekt aus, während O_3 u. O_2 überhaupt nicht bleichen. Beim Sauerstoff wird die ihm zugeschriebene bleichende Wrkg. durch die Ggw. von geringen Mengen Chlor, beim Ozon durch die Ggw. von NO_2 , veranlaßt. Die färbende Substanz ist in so geringer Menge im Mehl enthalten, daß nach der Einw. von NO_2 , außer der Bleichwirkung und der Ggw. von Spuren von Nitriten keinerlei Veränderung des Mehles festgestellt werden kann. Die große Empfindlichkeit der färbenden Substanz gegen salpetrige Säure spricht dafür, daß die Färbung durch eine NH_2 -Verb. hervorgerufen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 571—74. April.) ALEXANDER.

A. Beythien u. P. Atenstädt, *Über die Veränderungen der Eierteigwaren bei längerer Aufbewahrung und ihren Einfluß auf die Ermittlung des Eigehaltes*. Den Anstoß zu den Einwendungen gegen die Zuverlässigkeit des Verf. von JUCKENACK gab die Arbeit von JAECKLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 513; C. 1904. I. 1664), nach der er bei Eiernudeln nach Verlauf einiger Monate einen starken Rückgang der Lecithin- P_2O_5 beobachtet hatte. Seit der Zeit haben auch andere Vf. nach dieser Richtung hin Verss. angestellt, und zwar SENDTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 101; C. 1904. II. 736), BAIER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 109), LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 337 und 10. 153; C. 1904. II. 1345 und 1905. II. 1127), RÖHRIG, LUDWIG und HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11: 35), LEFÈRE (Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 250 und 12. 226; C. 1905. II. 792 u. 1906. II. 544) u. MATTHES (Chem.-Ztg. 30. 250; C. 1906. I. 1511). Die Ergebnisse dieser Unterss. sind, daß in der Tat eine Abnahme der Lecithin- P_2O_5 stattfindet, und es warnt aus diesem Grunde insbesondere LEFÈRE (a. a. O.) vor der ausschließlichen Verwertung der Lecithin- P_2O_5 zur Beurteilung der Teigwaren.

Die Vf. treten mit den Befunden ihrer, zum Teil um Jahre zurückliegenden Unterss. erst jetzt hervor, da die Einwendungen JAECKELS nur an Hand eines umfangreichen analytischen Materiales auf ihre Berechtigung geprüft werden können. Zur Best. der Lecithin- P_2O_5 benutzten Vf. das von JUCKENACK angegebene Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 3. 1; C. 1900. I. 520); von den verschiedenen Ursachen, die den Rückgang der Lecithin- P_2O_5 beeinflussen können, verdient besonders die Form, in der die zur Nachuntersuchung bestimmten Proben aufbewahrt werden, besondere Beachtung. Die Best. der Gesamt- P_2O_5 ist wegen der großen Schwankungen, denen sie in den Mehlen und Grießen unterliegt, fast belanglos, sie wird aber äußerst wichtig für die Beantwortung der Frage nach dem Verbleibe der verschwundenen Lecithin- P_2O_5 . Die Ergebnisse der Unterss. der Vf. sind nun kurz — hinsichtlich der analytischen Unterlagen muß auf das Original verwiesen werden — die folgenden: 1. der Gehalt an Lecithin P_2O_5 ist während einer 8—16 Monate dauernden Aufbewahrung in Eierteigwaren mit 34—60 mg Lecithin- P_2O_5 praktisch unverändert geblieben. — 2. Bei höheren Gehalten ist ein erheblicher Rückgang bis zu 45 mg eingetreten. — 3. Ein grundsätzlicher Unter-

schied in dem Verhalten gepulverter und unzerkleinerter Proben beim Lagern hat nicht festgestellt werden können. — 4. Die Gesamt-P₂O₅ hat während des Lagerens keine Abnahme erlitten; der Rückgang der Lecithin-P₂O₅ ist also nicht auf ein Entweichen flüchtiger P-Verbb. zurückzuführen. — 5. Der Fettgehalt hat sich als unabhängig von dem Alter der Teigwaren erwiesen. — 6. Die Jodzahl des Fettes ist mit der Zeit erheblich zurückgegangen.

Hieraus ist zu schließen, daß die Lecithin-P₂O₅ allein allerdings nicht immer einen Schluß auf den Eigehalt von Teigwaren zuläßt, u. daß stets die Best. des Fettgehaltes mit hinzugezogen werden muß, dem bei widerstreitenden Ergebnissen sogar die ausschlaggebende Bedeutung zufällt. Für die Praxis scheinen diese Schlüsse aber weniger bedeutungsvoll zu werden, da diejenigen Erzeugnisse, die zu meist zu beurteilen sind, nämlich diejenigen mit geringem Eigehalte, eine verhältnismäßig hohe Beständigkeit zeigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 13. 681—92. 1/6. [März.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Rich. Kržizan, *Einige weitere Untersuchungen gelagerter Himbeersäfte*. Als Fortsetzung früherer Unters. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 323; C. 1906. II. 1282) hat Vf. durch Vers. an 15 Himbeersäften des Jahres 1906 festgestellt, daß diese nach wie früher erfolgter Sterilisierung durch ca. 8monatiges Lagern in, durch einen paraffinierten Korkstopfen luftdicht verschlossenen Flaschen in ihrer Zus. nur geringe Veränderungen gegenüber den frischen Säften erleiden; bei allen war ein Ansteigen der flüchtigen S. zu bemerken, doch betrugen die Differenzen nur Hundertel-%, mit Ausnahme zweier Säfte, die ein Mehr von 0,44 und 0,26% zeigten; bei diesen beiden Säften entstand die meiste Essigsäure aus dem vorhandenen A. und nur ein kleiner Teil durch Bakterientätigkeit aus der Zitronensäure. Im allgemeinen ist auf Grund der älteren und neueren Vers. zu sagen, daß es möglich ist, Himbeersäfte nach Abschluß der Gärung ohne jedes Konservierungsmittel mehrere Monate aufzubewahren, ohne daß sie sich in ihrer Zus. erheblich ändern. Eine Sterilisierung bei 80° genügt, wenn für einwandfreien Verschuß des Aufbewahrungsgefäßes gesorgt wird. Der Umschlag der roten Farbe frischer Säfte beim Lagern in Braun, der zuweilen stattfindet, ist kein Anhalt dafür, daß die Säfte auch ihr Aroma eingebüßt hätten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 181—84. 30/5. [13/5.] Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Virgil Coblentz, *Geschichte und Anwendung von Campher in Pharmazie und Medizin*. Vf. macht einige geschichtliche Angaben über Campher und erörtert sodann kurz seine Anwendung in der Pharmazie und besonders in der Medizin. Die Hauptwrkg. des Camphers erstreckt sich auf das Nervensystem. Bei innerlicher Darreichung wird Campher als Camphoglucuronsäure ausgeschieden; in übergroßen Mengen dem Organismus einverleibt, bewirkt er Schwäche, Schwindel, Kopfschmerz, Delirium, Gefühllosigkeit und Lähmung.

Campher beeinträchtigt das Wachstum von Sporen in gleichem Maße wie Salicyl- und Benzoesäure. Bemerkenswert ist, daß noch sehr kleine Mengen Campher, nämlich 0,005 mg in 1 l Luft, durch den Geruch wahrnehmbar sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 382—83. 30/4. [15/2.*] New-York.) HEILE.

A. Desmoulières und A. Chatin, *Untersuchungen über die Wirkung schwefelhaltiger Wasser auf die Quecksilberkur*. Die Tatsache, daß Kranke bei gleichzeitiger

Schwefelkur das 4—5-fache an Quecksilber vertragen, wie ohne Schwefelzufuhr, veranlaßt Vf. zu den Verss., deren Ergebnisse die folgenden sind.

In einer Lsg. von Natriummonosulfid löst sich Sublimat unter Färbung, NaCl-Zusatz veranlaßt Fällung. In Bluteserum tritt auch trotz Kochsalzgegenwart keine Fällung ein. Ndd. von Hg-Eiweißverb. werden durch schwefelhaltige Wässer leicht gel., um so leichter, je niedriger die Oxydationsstufe der S-Verb. ist. Am besten wirkt demnach — die klinische Erfahrung bestätigt das — H_2S . Die S-Quellen schaffen also nicht swl. Sulfide, sondern erhöhen das Lösungsvermögen des Bluteserums für Hg-Albuminate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1177—80. [27/5.*])

LÖB.

Bruno Bloch, *Die Herkunft der Harnsäure im Blute bei Gicht*. Unterss. an einem Gichtfall zeigen, daß bei der Gicht sowohl im exogenen als im endogenen Harnsäurestoffwechsel Störungen auftreten. Die exogene Harnsäure wird zum Teil im Körper zurückgehalten, zum Teil viel langsamer und unregelmäßiger ausgeschieden als beim Gesunden und kann, wenn reichlich vorhanden, einen typischen Gichtanfall auslösen. Die endogene Harnsäureausscheidung ist im allgemeinen geringer und unregelmäßiger als beim Gesunden; sie ist am niedrigsten kurz vor, am höchsten während des Anfalles. Die Harnsäureüberladung des Blutes kann (im vorliegenden Falle) nicht auf Retention der exogenen Harnsäure beruhen, sondern sie ist der Ausdruck einer Störung des endogenen Purinstoffwechsels. Möglicherweise liegt bei Gicht eine abnorme Hemmung im fermentativen Abbau der Harnsäure vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 472—77. 29/5. [8/4.] Basel. Medizin. Klinik.)

ROMA.

A. Th. Genken, *Zur Frage von dem gegenseitigen Verhalten der Ehrlichschen Diasoreaktion, der Bakteriämie und der Widal'schen Reaktion bei Unterleibstypus*. (Vorläufige Mitteilung.) Diazork. und Bakteriämie verlaufen in den Fällen von Unterleibstypus, die mit für die Äußerung der Diasork. im Harn indifferenten Arzneimitteln behandelt werden, parallel. Die Diasork. tritt nur in jener Periode des Typhus auf, in welcher der EBERTH'sche Bacillus im lebensfähigen Zustande im Blut enthalten ist. Die Elimination der Bazillen aus dem Blute oder die derselben wenigstens vorausgehende vollständige Agglutination führen zur Abnahme der Intensität der Diasork. und völligem Verschwinden derselben, trotzdem das Fieber anhält und bei den Kranken stark ausgeprägter status typhosus zu konstatieren ist. Dementsprechend wächst die WIDAL'sche Rk. (der Antagonist der Bakteriämie) jäh an. In Typhusfällen, die mit Salol, Hg_2Cl_2 und Tannalbin behandelt waren, konnte der erwähnte Parallelismus keinmal beobachtet werden, denn bei vorhandener Bakteriämie fehlte eine typische Diazork. (Münch. med. Wchschr. 54. 875—76. 30/4. St. Petersburg. OBUCHOW'sches Männerkrankenb.)

PROSKAUER.

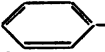
Pharmazentische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmaceutische Spezialitäten. Tiodin wird von V. BOLLENSTERN als chemische Verb. des Jodäthyls mit Thiosinamin bezeichnet; weiße Krystalle, F. 68°, l. in W. in allen Verhältnissen, schwerer l. in A., enthält 46,49% organisch gebundenen Jods. — Tuberkulinin ist eine unmittelbar aus Tuberkelbazillen hergestellte, in mkr. Nadeln krystallisierende Substanz mit Alkaloidcharakter, die mit Mineralsäuren Salze bildet und mit organischen SS. haltbare Lsgg. liefert. Gibt in äth. Lsg. auf Zusatz von HNO_3 -haltiger H_2SO_4 eine rote, später in Violett übergehende Färbung. Ausbeute 0,06—0,1%. 0,0006 g töten ge-

sunde Meerschweinchen in 8—15 Tagen, tuberkulöse Tiere in 12—18 Stdn. Diese Giftwrg. ist paralyisierbar durch Injektionen von *Antituberkulin*, welches durch Oxydation von Tuberkulin mit Calciumpermanganat gewonnen wird. — *Metramin* wird ein durch Umkrystallisieren besonders gereinigtes Hexamethylentetramin genannt. — *Radiosal* ist radioaktives Badesalz. — *Valifluid* ist ein auf k. Wege hergestelltes Baldrianfluidextrakt, *Valinervin* brausendes Baldrianbromid. — *Escalin*, ein Mittel zur Stillung von Magendarmblutungen, ist eine Verreibung von 2 Tln. feinst gepulvertem Al und 1 Tl. Glycerin. — *Eston* ist basisch essigsaure Tonerde, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{aq.}$, *Formeston* basisch essigameisensaure Tonerde, $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + \text{aq.}$, weiße, licht- und luftbeständige, in W. swl. Pulver von schwach säuerlichem Geruch, welche sich in Berührung mit W. oder was. Fl. langsam und andauernd in ihre Komponenten spalten. — *Vinopyrin* ist nach Angabe der Fabrikanten das primäre Tartrat des p-Phenetidins, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COONH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Blättchen, F. ca. 168°, ll. in W., während nach AUFRECHT das Präparat als ein Gemisch von Weinsäure u. Phenetidin zu betrachten ist. — *Corrosol* ist eine Kombination von Hydrarg. succinicum, Hydrarg. kakodylic. u. Novocain, bezw. Eucain. — *Paralysol* ist eine Alkalikresolverb., weiße Krystalle, F. 146°, die 8,3% K und 91,7% Kresol enthalten. — *Sapalcol* ist eine salbenartige Spiritusseife, *Velopural* eine mit Hilfe von Olivenöl zu einer salbenartigen M. verarbeitete Seife. — *Per-glutyl* ist eine nach dem Verf. des D.R.P. Nr. 185597 dargestellte feste Form des H_2O_2 . — *Helgotanum bromatum* ist eine Bromtannin-Methylenverb. — *Suptol* ist ein Bakterienpräparat zur Bekämpfung der akuten u. chronischen Schweineseuche. — *Cancroidin* wird nach dem D.R.P. Nr. 170680 (C. 1906. II. 734) aus Reinkulturen eines aus menschlichen Carcinomen gezüchteten Mucor dargestellt u. in Form von Injektionen zu diagnostischen Zwecken angewandt. (Pharmaz. Ztg. 52. 332—33. 20/4. 363. 1/5. 407. 15/5. 428—29. 22/5. 459. 1/6. 469. 5/6. 499. 15/6. 512. 19/6.)

DÜSTERBEHN.

A. Brissemoret, *Über eine Farbenreaktion der Tannoide*. Vf. hat, freilich nicht immer mit Erfolg, die im Mol. der Tannoide enthaltenen Kerne mit Hilfe des KILIANischen Digitalisreagenses zu charakterisieren versucht. Einige der gewonnenen Resultate können indessen die Grundlage zur Identifizierung einiger Drogen und der aus ihnen dargestellten Präparate bilden. Zur Ausführung der Rk. löst man einige mg des Tannins in möglichst wenig 60%ig. A. oder Essigester, vermischt die Lsg. mit 3 cem Eg., welcher pro 100 cem 1 cem einer 5%ig. Ferrisulfatlsg. enthält, und unterschichtet die Fl. vorsichtig mit 3 cem konz., ebenfalls ferrisulfathaltiger H_2SO_4 . Die betreffende Färbung entwickelt sich bisweilen an der Berührungsfläche der beiden Fl., am häufigsten jedoch im oberen Teil der H_2SO_4 , unterhalb einer mehr oder weniger tiefbraun gefärbten Zone.

I. Gallussäuretannoide: Liefern bei der trocknen Dest. Pyrogallol, bei der Hydrolyse Gallussäure, häufig auch Ellagsäure. Gallussäure gibt keine Färbung, Pyrogallol eine rosa, in Grün übergehende, Ellagsäure, sowie die Psidi-, Granato- und Nucigerbsäure eine grünlichgelbe, Hamamelistannin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$, und Nuphar-gerbsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$, eine rote, Kinogerbsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, eine rosa, Geranigerbsäure und das Tannin der chinesischen Galläpfel, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{13}$, eine gelbe Färbung. Diese gelbe Färbung des gereinigten Tannins wird auch von einer Reihe von Körpern gegeben, welche wie das Alisaringelb A, das Galloflavin, die Ellagsäure, Cocagerbsäure, Kastaneogerbsäure, bei der Zers. Pyrogallol liefern und sämtlich die Gruppe -CO enthalten.

II. Kaffeesäuretannoide: Liefern bei der trocknen Dest. Brenscatechin, bei der Einw. von schm. KOH Protocatechusäure und Essigsäure und bei der Hydrolyse Glucose und Kaffeesäure. Protocatechusäure gibt mit dem KILIANischen

Reagens keine Färbung, Brenzcatechin eine violette, über Blau in Grün übergehende, Kaffeesäure eine scharlachrote Färbung. Die Rk. der Kaffeesäure beruht auf der Ggw. des Vinylbrenzcatechinkernes im Mol.; daher zeigen Isoferulasäure, Hesperidin, Isoeugenol, Isosafrol u. Kaffeegerbsäure, $C_{21}H_{22}O_{14}$, eine analoge Färbung. Bei den beiden letzteren Verbb. färbt sich die Eg.-Schicht violett, die H_2SO_4 -Schicht scharlachrot. Lami-, Callu- u. Chinagerbsäure, sowie Chinarot, $C_{16}H_{11}O_{11}$, u. Kakarot, $C_{17}H_{22}O_{10}$, geben eine scharlach-, bezw. dunkelrote Färbung.

III. Phloroglucintannoid: Liefern bei der trocknen Dest. Brenzcatechin und zerfallen bei der Kalischmelze in Protocatechusäure, Phloroglucin und häufig auch in Fettsäuren. Phloroglucin gibt mit dem KILIANischen Reagens eine gelbe, Quebrachogerbsäure, $C_{16}H_{11}O_{10}$, Eichengerbsäure, $C_{16}H_{14}O_9$, eine dunkelrote, Filix- und Sorbumgerbsäure eine scharlachrote, Äsculigerbsäure, $C_{18}H_{13}O_9$, eine rotviolette, Tormentilgerbsäure, $C_{26}H_{22}O_{11}$, Ratanhiasäure, $C_{16}H_{20}O_9$, Arecagerbsäure und das Tannoid von Rhus triphyllum eine bordeauxrote, Cachougerbsäure, $C_{15}H_{12}O_8$, Kolatannin, Guaranagerbsäure, Catechin, $C_{15}H_{14}O_8 \cdot 4 H_2O$, u. Cedrelagerbsäure, $C_{17}H_{16}O_{11}$, eine derjenigen des Digitalium verum analoge Purpurfärbung. Ein aus einer Aramonttraube gewonnenes Önotannin gab mit dem KILIANischen Reagens keine Färbung. Viele der aus getrockneten Pflanzen extrahierbaren Phloroglucotannoiden bestehen nur aus Pflanzenrot. Quercetin und Maclurin geben eine gelbe Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 474—83. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Eugene C. Sullivan, *Die Wechselwirkung zwischen Mineralien und wässerigen Lösungen mit besonderer Bezugnahme auf geologische Erscheinungen*. Das feine Mineralpulver wurde unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Tage in gut verschlossener Flasche mit der doppelten Gewichtsmenge einer gewählten Lsg. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wurde filtriert und das Filtrat analysiert. Die Hauptsahl der Verss. erstreckten sich auf eine große Zahl von Mineralien, die mit Kupfersulfatlsg. und auf Orthoklas, der mit den Lsgg. vieler Metallsalze behandelt wurde. Es ergab sich, daß die natürlichen Silicate die Metalle aus ihren Salzlsgg. ausfällen, u. daß dabei von den Basen der Silicate den gefällten Metallen nahezu entsprechende Mengen abgespalten werden. Gewöhnlich ersetzen bei diesen Prozessen als Basen K, Na, Mg und Ca die Metalle. Die Resultate können durch die Löslichkeit des Minerals in reinem W. oder durch das Ausfallen basischer Salze beeinflusst werden. Die Metalle werden als Hydroxyde oder als basische Salze mit mehr oder weniger Metallsilicat gefällt (beim Kupfersulfat z. B. als basisches Kupfersulfat ähnlich dem Brochantit oder Langit). Adsorption scheint höchstens Cu durch Kaolin zurückzuhalten, vielleicht aber spielt sie überhaupt keinerlei Rolle. Unter den Versuchsbedingungen fallen Orthoklas u. Pyrite gleiche Kupfermengen. Eine verd. Salzlsg. greift den Orthoklas in demselben Grade an wie eine gesättigte Lsg. von CO_2 , beide Reagenzien wirken viel stärker als W. Orthoklas beschleunigt die Oxydation des Fe-Oxyduls durch den O der Luft. Ein ähnlicher Einfluß darf bei den Oxydationsvorgängen vorausgesetzt werden, die eher in der Ggw. von Alkalien als in der von S. vor sich gehen. Wird Cu aus einer Lsg. ausgefällt, so tritt das Fe der Eisenoxydulsilicate nicht an seine Stelle. Im übrigen sei auf das Original verwiesen. (U. St. Geological Survey. Bulletin Nr. 312. 69 SS. Washington 1907. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Franz Kretschmer, *Mineralien, Eisenerze und Kontaktgebilde auf dem Schaleinsuge Sternberg-Bennisch*. (Vergl. Zentralblatt f. Mineral. u. Geol. 1905. 195;.

1906. 293; C. 1905. I. 1427; 1906. II. 152.) Bei Christdorf hat in den klüftigen Magnetitthuringiten eine B. von Zeolithen (Natrolith) stattgefunden, der dort reichlichere Pyrit gibt durch seine Zers. Anlaß zur Entstehung jüngster Neubildungen (Glaskopf, Brauneisenerz, Eisenerocker etc.), unter denen der Gips besonders häufig ist. Die pyritreichen Graphitlager von Mähr.-Altstadt und Goldenstein, welche in Lagen, Linsen und Trümmern mit krystallinem Kalkstein verwachsen sind, oxydieren so rasch unter B. von Limonit u. Gips, daß sie auf den Halden zu Breccien zusammenbacken, welche nach 20 Jahren bereits gesprengt werden müssen. — Bezüglich der Genesis kommt Vf. zu Folgendem: In den tonig-dolomitischen Kalksteinen fand an den durch Faltungen und Brüche postdevonischen Alters gelockerten Stellen durch aus Diabasmaterial zugeführte Eisencarbonat- u. -silicatlagg. Thuringitbildung statt, und zwar so langsam, daß die Kalksteinstruktur zum Teil erhalten blieb (Entstehung von Moravit), durch weitere Oxydation ohne Hydratation bildeten sich der Magnetit und schließlich durch Weg- oder Zuführung von CO_2 , H_2O u. O alle übrigen Mineralien bis zum jüngsten dem Gips. Die Lagerstätten sind also nicht als syngenetisch zu betrachten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 321—28. 1/8. Sternberg.) HAZARD.

E. Gourdon, *Ein von der antarktischen Expedition des Dr. Charcot aus Grahamland mitgebrachter Alkalimikrogranit*. Das phonolithähnlich klingende, graugrüne Gestein hat Einsprenglinge von Orthoklas, Quarz, Ägirinaugit und monoklinem Natronamphibol (oft mit gleich orientierter blauer Riebeckitumrandung) in einer aus Quarz, Orthoklas, Albit, Ägirinaugit und Riebeckit bestehenden Grundmasse. Es hat Ähnlichkeit mit dem von LACROIX beschriebenen Gesteine von Gouré (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 22; C. 1905. I. 764), unterscheidet sich von demselben aber durch die nadelige Ausbildung der Krystalle. PISANIS Analyse weist gegenüber denen verwandter Gesteine (das von Gouré, Palsanit, Pantellerit, Rhyolith) reichliches Na auf.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Glühverl.	Summe
73,25	12,60	0,34	2,65	0,51	Sp.	5,37	3,95	Sp.	0,75	99,42

(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1224—26. [3/6.*])

HAZARD.

Kenneth S. Howard, *Der Elmcreek-Aerolith*. Der nahe bei Admire am 10/5. 1906 gefundene Stein ist außen stark oxydiert, wiegt 7075 g, besteht nach MERRILL wesentlich aus Olivin, Enstatit, verzwillingtem monoklinem Pyroxen und ist dicht durchspickt von metallischem Eisen und zahlreichen kugeligen, glasigen oder krystallinen Chondren. Er dürfte zu Allegan, Michigan, San Emigdio, California, Warrenton, Missouri (Ornansit [CeO] Bresinas) gehören, von denen ihn nur seine feste Beschaffenheit unterscheidet. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 379 bis 381. Mai.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Allerton S. Cushman und Prevost Hubbard, *Verteilung feiner Pulver durch Luft*. Alle bisher angegebenen Methoden zur Verteilung feiner Pulver beruhen auf dem Schlämmen mit Wasser. Die Schlammmethoden haben unter anderem den Nachteil, daß die feinsten Teilchen nicht abgeschieden werden können, auch sind sie bei Materialien, die durch W. zers. werden, nicht anwendbar. Vf. beschreiben eine Methode zur Verteilung feiner Pulver mittels trockener Luft. Die dazu nötige Apparatur ist im Original abgebildet. Es wird auf die Bedeutung hingewiesen,

welche diese Methode für Unters. von Portlandsement und anderen hydraulischen Zementen u. für die Bewertung trockener Düngemittel besitzt. Vff. sind mit Unters. über den Einfluß des Feinheitgrades auf die *Zersetzungsgeschwindigkeit von Feilpulvern* beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 589—97. April. Office of Public Roads. U. S. Dep. of Agr.)
ALEXANDER.

Wilhelm Biltz, *Eine neue Reaktion zum Nachweis von Feuchtigkeitspuren*. Farbloses *Kaliumbleijodid* zerfällt nach SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 9. 57; 10. 467; C. 92. I. 772; II. 1084) in Berührung mit W. zum Teil unter Abscheidung von gelbem Bleijodid. Da sich die Zers. durch den Farbumschlag sehr deutlich markiert, so kann man darauf eine scharfe Probe auf *Wasserdampf oder gelöstes Wasser* gründen, da das Salz in Aceton sehr leicht löslich ist und beim Ansfüllen der Lag. mit Ä. oder besser beim Verdunsten der Lag. auf Filtrierpapier oder Seide in äußerst fein verteiltem Zustand, gegen die geringste Wassermenge empfindlich, sich abscheidet. — Man verfährt so: Man vermischt eine filtrierte, warme Lag. von 4 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 15 ccm W. mit einer warmen Lag. von 15 g KJ in 15 ccm H_2O . Zunächst fällt PbJ_2 , beim Erkalten verschwindet der gelbe Nd. mehr und mehr, u. die ganze M. gesteht zu einem Brei fast weißer Nadelnchen der Doppelverb. Man saugt scharf ab, löst in 15—20 ccm Aceton, filtriert die Lag. u. kann das Reagens entweder als solches verwenden oder den Körper mit dem doppelten Volumen Ä. füllen; man erhält so einen fast weißen, amorphen Nd., der mit Ä. gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Beim Aufbewahren färbt sich das Salz schwach gelb.

Mit dem Reagens wies der Vf. nach, daß ein mit der Lag. getränktes, bei 100 bis 110° von W. befreites Filter durch einen mit 98%ig. H_2SO_4 entwässerten Luftstrom nicht, durch einen mit 78%ig. H_2SO_4 entwässerten (Wasserdampfspannung bei 18° 0,3 mm) nach einer Stunde vollständig gelb wurde. Zur Prüfung organischer Fil. auf W. stellt man sich Reagenspapier her, indem man ein getrocknetes Filter in einem getrockneten, verschlossenen u. mit Tropftrichter versehenen Erlenmeyerkolben durch Eintropfen der Lag. trinkt, in einem durch konz. H_2SO_4 gewaschenen Luftstrom von Aceton befreit und dann die zu prüfende Lag. aus einem zweiten, im Stopfen des Kolbens angebrachten Tropftrichter einfüllt. So erwies sich Ä., der 8 Tage lang über Na-Draht gestanden hatte, als indifferent, gewöhnlicher Ä. färbt fast augenblicklich gelb, später werden Papier und Ä. braungelb (Aufnahme von Jod?). *Absorbierter Alkohol*, der auf entwässertes CuSO_4 nach einer Stunde keine Einw. hatte, färbte sofort stark gelb, ebenso Ä., der 4 Stunden über Kalk gekocht u. destilliert war. — Zur Prüfung der Fil. läßt sich bequemer, aber vielleicht nicht ganz so exakt, auch das ausgefällte, feste Salz, möglicherweise läßt sich das Salz auch zur Herst. völlig wasserfreier Fil. verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2182—84. 8/6. [19/4.] Olansthal. Chem. Lab. d. Bergakademie.)
BLOCH.

W. Edgar Sims, *Die maßanalytische Bestimmung freier Säuren bei Gegenwart von Kupfer und anderen Metallsalzen*. Nach kurzer Besprechung einiger Verff. zur Best. freier S. bei Ggw. von Cu-, Ni-, Fe-, Zn-Salzen etc. (z. B. in Lsgg., wie sie in der Galvanoplastik vorkommen), die aber alle infolge des Fehlens eines geeigneten Indicators entweder zeitraubend sind oder der Genauigkeit ermangeln, gibt Vf. ein Verf. an, das frei von diesen Einwänden ist. Es beruht darauf, daß 1. die Dicarbonate dieser Metalle zwar wenig, aber für den Zweck, die Lag. klar zu erhalten, ausreichend l. sind u. gegen Methylorange neutral reagieren, während NaHCO_3 hiergegen stark alkal. wirkt. — 2. Daß die rote Farbe einer sauren Lag. von Methylorange und die blaue Farbe einer Lsg. von CuSO_4 , wenn beide in geeignetem Verhältnis gemischt werden, eine fast farblose Lag. geben. So erzeugen z. B. 100 ccm

einer 3%ig. CuSO_4 -Lsg. mit 4 Tropfen einer Methylorangellsg. einen gelblichgrünen Farbenton, der nach Zusatz von etwa 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 praktisch farblos wird. Ein weiterer Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. S. gibt eine deutliche, blaßrote Färbung, während ein Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 eine deutlich grüne Färbung gibt.

Dieser scharfe Umschlag aus farblos in rot oder grün liefert nun einen ausgezeichneten Anhalt bei der Titration freier SS. in Metallsalzlsgg. Die Ausführung des Verf. ist folgende: 3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder eine dieser Menge etwa entsprechende Anzahl ccm der zu prüfenden Lsg. werden in 100 ccm W. gelöst u. mit 4 Tropfen einer Methylorangellsg. versetzt. Ist die Farbe der Lsg. dann rot, so muß mit $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 titriert werden, bis Farblosigkeit eingetreten ist, und der Betrag an freier S. ist gleich der Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 + 0,1 ccm. Ist dagegen die Farbe der Lsg. grün, dann kann höchstens eine 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 äquivalente Menge S. darin enthalten sein. Es wird dann mit $\frac{1}{2}$ -n. Säure bis zur Farblosigkeit titriert, und der Betrag an freier S. ist gleich der Differenz von 0,1 minus der Zahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ -n. S. Das Verf. ist genau auf 0,04% freie S., bezogen auf das Gewicht des angewandten Sulfats, und der Endpunkt der Titration ist noch scharf in 5%ig. Lsgg. zu erkennen. (Chem. News 95. 253. 31/5.)

RÜHLE.

H. Beckmann, *Antimonbestimmung im Hartblei*. Die Kurve der EE. einer Legierung von Pb und Sb verläuft bei einem Gehalte von 0—13% Sb von 326°, E. des Pb, fallend nach 228°, E. der Mischung aus 83% Pb und 13% Sb; von da an steigt sie stetig bis zu 632°, E. des reinen Sb. Da nun das in der Technik meist gebräuchliche Hartblei einen Sb-Gehalt unter 13% hat, so kommt hierfür nur der erste, fallende Teil der Kurve in Betracht. Vf. hat nun auf die Best. des E. ein Verf. begründet, das schnell, einfach und für technische Zwecke hinreichend genau den Sb-Gehalt einer zu prüfenden Hartbleiprobe in der Gießerei selbst festzustellen gestattet. Er benutzt dazu ein eigens angefertigtes Thermometer, bei dem links von der Capillare die Gradsahlen, rechts die zugehörigen Prozentsahlen für Sb aufgetragen sind. Da nach obigem für je 1% Sb etwa 7,5° zur Verfügung stehen, so lassen sich 0,1% noch leicht ablesen. Die Best. geschieht einfach in der Weise, daß man das Thermometer, das natürlich von guter Konstruktion und aus Jenaer Glas hergestellt sein und sorgfältig behandelt werden muß, einige cm tief in die fl. Legierung eingetaucht und nun unter Umrühren abwartet, bis diese zu erstarren beginnt. Dieser Zeitpunkt ist für die hier in Frage kommenden % Sb bei einiger Übung mit genügender Genauigkeit zu erkennen. Es reicht für die Messung ein kleiner Porzellantiegel voll Hartblei aus, besser sind aber größere Gefäße, Gießlöffel u. dgl. Ein einzelner Vers. ist in weniger als 5 Min. auszuführen. Die Thermometer sind aus praktischen Gründen nur von 0—10% Sb geteilt, da die Kurve bei 13% die Wendung nach oben ausführt, u. es sich somit z. B. nicht entscheiden ließe, ob ein Hartblei 12 oder 14% Sb enthält; außerdem sind aber auch die EE. mit steigendem Sb-Gehalte immer weniger genau zu bestimmen. Ein wesentlicher Vorteil des Verf. ist der, daß bei ihm die lästige Störung durch die Saigerung wegfällt, da diese zur Zeit der Messung noch nicht eingetreten ist. Die Genauigkeit des Verf. ist bei kleinen %-Gehalten sehr groß; sie fällt mit wachsendem Sb-Gehalte; die Abweichung vom wahren Werte steigt von etwa 0,1% bei geringem Sb-Gehalte auf 0,4% bei einem Gehalte des Hartbleies von 10% Sb, eine Differenz, die noch verhältnismäßig gering ist und für alle praktischen Messungen zu vernachlässigen ist. Die Thermometer sind von Dr. SIEBERT & KÜHN in Kassel zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 997—98. 14/6. [12/4.] Hagen i. W.)

RÜHLE.

Hans Aron, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Calciums in organischen Substanzen*. Das Verf. beruht darauf, daß man die organische Substanz in dem

frischen oder getrockneten Untersuchungsmaterial nach A. NEUMANN mit Salpeterschwefelsäure zerstört, das Calciumsulfat, das man in der Lsg. hat, als solches durch A. abscheidet u. bestimmt. — Ausführung: Eine bekannte ca. 0,01—0,1 g CaO entsprechende Menge Substanz wird in einem Rundkolben aus hartem Glas mit einem Gemisch von gleichen Teilen HNO_3 u. H_2SO_4 übergossen, nach Ablauf der stürmischen Rk. auf dem Babobblech mit kleiner Flamme erwärmt und weiter tropfenweise mit dem Säuregemisch versetzt, bis die Fl. sich beim Erwärmen nicht mehr dunkel färbt. (Man braucht ca. 100—150 ccm Säuregemisch.) Nach dem Erkalten verd. man mit W., verjagt die HNO_3 durch kurzes Aufkochen, spült in ein Becherglas, gibt unter Umrühren das 4—5fache Volumen A. zu der Fl. und erwärmt auf dem Wasserbade. Man sammelt den Nd. am besten im Goochtiigel und trocknet bei 105°. (Biochem. Ztschr. 4. 268—70. 6/6. [7/5.] Berlin. Physiol. Inst. d. K. Tierärztl. Hochschule.)
RONA.

O. Lutz, *Über eine neue Eisenreaktion. Protocatechusäure* liefert mit nicht zu sauren Ferrisalzlgg. bläulichgrüne, mit schwach alkal. rote Färbungen, die bei Überschuß von H^+ - oder OH^- -Ionen verblassen. Ferroionen geben nur in schwach alkal. Lsg. mit dem Reagens die gleiche rote Färbung wie die Ferriionen. Die Empfindlichkeit der Rk. ist sehr groß: in neutraler oder schwach saurer Lsg. tritt noch bei einer Verdünnung 1:4200000 eine schwach grünliche und in alkal. Lsg. bei einer Verdünnung 1:10000000 eine schwachrosa Färbung ein. Das Reagens gestattet also in alkal. Lsg. den Nachweis von zwei- und dreiwertigen Eisenionen gleichzeitig; da es schwierig ist, jedesmal die der höchsten Empfindlichkeit entsprechende Menge Alkali hinzuzufügen, so benutzt man besser Na_2CO_3 , von dem auch ein größerer Überschuß die Rk. nicht schädigt. Sie wird ausgeführt, indem man zur sauren Eisenlg. einigen Tropfen Protocatechusäurelg. und dann annähernd n. Na_2CO_3 -Lsg. im Überschuß setzt. Vorhandene Schwermetalle fallen hierbei aus und stören nicht, wenn die Ndd. nicht oder nur wenig gefärbt sind; gefärbte Ndd. werden abfiltriert und die Rotfärbung im Filtrat beobachtet. Verschiedene Stoffe, wie HgCl_2 , H_3PO_4 , NH_4Cl , organische SS. etc., die das Eintreten einiger anderer Eisenrkk. stören, üben auf die besprochene Rk. in alkal. Lsg. keine ersichtliche Wrkg. aus; meistens hindern sie aber deren Eintritt in saurer Lsg. (Chem.-Ztg. 31. 570. 5/6.)
RÖHLE.

George T. Dougherty, *Die schnelle Bestimmung des Nickels in Stahl*. Das Verf. beruht auf dem Ausfällen des Fe durch NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl , wobei unter gewissen Bedingungen keine Spur Ni mit in den Fe-Nd. übergeht, und hat wegen der Schnelligkeit seiner Ausführbarkeit einen Vorzug vor dem bisher gebräuchlichen Ätherverf. Die Ausführung ist die folgende: 1 g des zu untersuchenden Stahls wird in 15 ccm HNO_3 (D. 1,20) gelöst und aufgeköcht. Die Lsg. wird dann zu 270 ccm einer NH_4Cl -Lsg., die 75 g des Salzes enthält, gefügt und mit so viel HCl , als zum Aufhellen nötig ist, versetzt. Nun wird vorsichtig NH_3 zugefügt, bis die Lsg., obgleich noch klar, doch so dunkel gefärbt erscheint, daß man beim Betrachten im durchfallenden Lichte nicht hindurchsehen kann. Diese Neutralisierung ist das wesentliche des Verf., da ein wenig über- oder unterneutralisiert niedrigere Ergebnisse liefern kann. Das Gefäß mit der Fl. ist nun schnell abzukühlen und unter Nachwaschen in eine 500 ccm Meßflasche überszuführen; hierin werden 50 ccm NH_3 (D. 0,90) auf einmal zugefügt, umgeschüttelt und zur Marke aufgefüllt. Nach sorgfältigem Mischen der Fl. wird filtriert und 250 ccm des Filtrats (entsprechend 0,5 g der angewandten Probe) unter Verwendung von Lackmuspapier annähernd neutralisiert, so daß höchstens 1 ccm NH_3 im Überschuß ist. Hierauf werden 5 ccm AgNO_3 -Lsg. (enthaltend 0,10 g in 200 ccm W.) und darauf 5 ccm einer 2%ig. Lsg. von KJ hinzugefügt und mit KCN-Lsg. (enthaltend

24 g in 2 l, 1 ccm = 0,0025 g Ni) titriert bis die weiße Trübung verschwunden u. die Lsg. wieder völlig klar geworden ist. Die KCN-Lsg. wird gegen eine Ni-Lsg., die 2,004 g Ni in 2 l als Nitrat enthält, eingestellt.

Handelt es sich um Cu-haltigen Nickelstahl, so wird nach dem Auflösen der Substanz das Cu mit H_2S gefällt, und nach dem Filtrieren und Vertreiben des überschüssigen H_2S durch Kochen wie oben angegeben weiter verfahren. (Iron Age 1907. 25/4; Chem. News 95. 261—62. 31/5. 268—69. 7/6. Chicago.) RÜHLE.

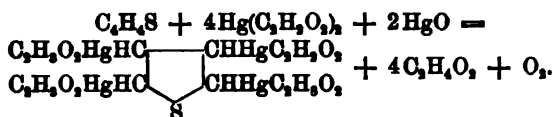
P. W. Robertson, *Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers*. Das Verf. beruht auf der B. eines unl. Doppelsalzes der Formel $\text{ZnHg}(\text{CNS})_2$, wenn ein Hg-Salz bei Ggw. eines Überschusses von ZnSO_4 mit $\text{NH}_4\cdot\text{CNS}$ gefällt wird. Der Überschuß des letzteren wird dann durch eine genügende Menge $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 gefällt und der Überschuß dieses wie üblich mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{NH}_4\cdot\text{CNS}$ zurücktitriert. Zur Ausführung des Verf. wird eine Lsg. von 0,04 g eines Hg-Salzes (Chloride sind natürlich ausgeschlossen) mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{NH}_4\cdot\text{CNS}$ versetzt und dann eine Lsg. von ZnSO_4 im Überschuß hinzugefügt; der Nd. wird nach dem Filtrieren mit ZnSO_4 -Lsg. gewaschen, das Filtrat mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 versetzt und der Überschuß davon zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{NH}_4\cdot\text{CNS}$ entspricht 0,005 g Hg gemäß der oben angegebenen Formel. Das Verf. ist genau; ein Überschuß von HNO_3 beeinträchtigt das Ergebnis nicht. (Chem. News 95. 253—54. 31/5. Oxford. Balliol and Trinity College Lab.) RÜHLE.

John W. Cobb, *Die Prüfung glasierter Tonwaren*. Die Frostbeständigkeit glasierter Tonwaren läßt sich durch die sogenannte Krystallisationsprobe — abwechselndes Vollaugenlassen mit h. konz. Natriumthiosulfatlsg. und Abkühlen — feststellen. Die Porosität wird durch Wägen der aufgesogenen Wassermenge bestimmt. Die Neigung zur Efflorescenz wird durch die Best. der vorhandenen l. Salze festgestellt. Die Neigung der Glasur zur Mißfärbung durch Eindringenlassen von Schmutz wird durch Einsaugenlassen von Tinte geprüft, was gleichzeitig mit der Krystallisationsprobe geschehen kann. Die Wetterbeständigkeit wird geprüft, indem man die Beständigkeit der Glasur gegen HCl -Dämpfe untersucht. Schließlich wird noch die Widerstandsfähigkeit gegen Druck, Temperaturwechsel, Stoß und gegen Abscheuern der Glasur geprüft. Bestüglich der Einzelheiten muß auf das Original u. die dort gegebenen Abbildungen verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 390—94. 30/4. [25/2.*]) POSNER.

E. J. Parry und C. T. Bennett, *Verfälschung von Sandelholzöl*. Vff. untersuchten zwei Sandelholzöle mit folgenden Eigenschaften: D_{20}^{25} 0,976 und 0,9755; $\alpha_D^{25} = -10^\circ$ u. $-9^\circ 30'$; $n_D^{25} = 1,5070$ u. 1,5068; Gehalt an Santalolestern (Acetat) 5,7 und 5%; Gesamt-Santalolgehalt 82,2 und 83%; lös. in 6 Vol. 70%ig. A. Sie nehmen an, daß diese Öle mit westindischem Sandelholzöl oder fraktioniertem Öl, dem die weniger löslichen Anteile entzogen wurden, verfälscht worden sind. Beim Zerlegen der Öle in zehn gleichmäßige Fraktionen zeigte sich deutlich, daß ihnen ein rechtsdrehendes Öl zugesetzt sein mußte, denn das Drehungsvermögen der Fraktionen war weit geringer, als es bei solchen aus normalen Ölen der Fall ist. Bei diesen ist der Unterschied im Drehungsvermögen nur gering, und in keinem Falle sinkt er unter -14° . (The Chemist and Druggist 71. 19—20. 6/7.) HELLE.

Vincenzo Paolini, *Über die Bestimmung von Thiophen*. Im Anschluß an die Unters. von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 628. 781), DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 758; C. 99. I. 936), LIEBERMANN und PLEUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2467; C. 1904. II. 368), sowie SCHWALBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

38. 2208; C. 1905. II. 335) hat Vf. eine gesättigte, wss. Mercuriacetatlg. auf reines Thiophen einwirken gelassen und eine Verb. $C_4H_8(HgC_2H_3O_2)_4$ erhalten, deren Menge von der des angewandten Thiophens abhängt. Die in der Kälte in 2–3 Stdn. vollendete Rk. vollzieht sich nach dem Schema:



Experimenteller Teil. Reines *Thiophen*, C_4H_8S — die S-Best. in ihm u. den anderen Verb. geschah teils nach CARIUS, teils nach der elektrolytischen Methode von GASPARINI —, wurde (1 g) mit 15,15 g Mercuriacetat in 60 g W. durchgeschüttelt. Die abgeschiedene Verb., weißes Krystallpulver, bei 270° sich schwärend, unl. in allen neutralen Solvensien, l. in ad. Essigsäure, zeigte die Eigenschaften des von DIMBOTH (l. c.) beschriebenen Körpers, entsprach aber nicht der von diesem angenommenen Formel $C_4H_8S(HgOCOCH_3)_2HgOH$, sondern der Zus. $C_4H_8S(HgC_2H_3O_2)_4$. Beim 3–4-stdg. Kochen dieser Acetquecksilberverb. (5 g) in 50–60 g W. mit in W. gel. NaCl (1 g) entsteht die entsprechende *Chlorquecksilberverb.*, $C_4H_8S(HgCl)_4$, weißes, mikrokristallinisches Pulver, F. über 270° , am Licht sich langsam unter Gelbfärbung zers., unl. in Solvensien. Die entsprechende *Bromverb.*, $C_4H_8S(HgBr)_4$, bildet ein ähnliches weißes und die *Jodverb.* ein gelbes Pulver. All die beschriebenen Verb. geben mit Isatin u. H_2SO_4 die Blaufärbung des Indophenins u. bei der Reduktion mit Zn u. NaOH Thiophen. Beim Kochen mit wss. Alkalien liefert die Chlorquecksilberverb. die entsprechende *Hydroxylverb.*, $C_4H_8S(HgOH)_4$, braunes Pulver von basischem Verhalten, das beim Erhitzen explodiert unter B. eines Hg-Spiegels. (Gas. chim. ital. 37. I. 58–62. 12/2. 1907. [24/10. 1906.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

F. C. Cook und T. O. Trescot, *Eine Modifikation der Tanninsalzmethode zur Trennung von Proteosen und Peptonen*. Bei der von BIGELOW u. COOK (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1485; C. 1906. II. 1875) beschriebenen *Methode zur Trennung von Proteosen und Peptonen* können dadurch, daß beim Digerieren des Filtrates vom Tanninsalzd. mit H_2SO_4 zur N-Best. nach KJELDAHL eine starke Rauchentw. eintritt, Substanzverluste veranlaßt werden. Es wird deshalb die folgende Modifikation empfohlen:

50 cem des Tanninsalzfiltrates werden im KJELDAHLschen Kolben mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt, der Kolben wird evakuiert und die Lsg. auf dem Dampfbade zur Trockene verdampft. Für den Digestionsprozeß werden ca. 30 cem H_2SO_4 , aber kein Kaliumsulfat zugesetzt. Durch das vorhandene Chlornatrium wird genügend Natriumsulfat gebildet, das ähnlich wie Kaliumsulfat wirkt. Die weitere Ausführung der Bestimmung geschieht in der früher beschriebenen Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 605–6. April. Washington, Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

F. Utz, *Über die Leye'sche Reaktion zur Unterscheidung zwischen Naturhonig und Kunsthonig*. Vf. hat die LEY'sche Rk. (Pharmaz. Ztg. 48. 603; C. 1903. II. 687) einer Nachprüfung unterzogen, da sie von einer Seite aus als eine ausschlaggebende Rk. für die Beurteilung von Honig hingestellt worden war. Durch Unters. von 61 in- und ausländischen Honigen verschiedenster Art gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die LEY'sche Rk. ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Unters. von Honig, da es in den meisten Fällen mit ihr gelingt, Kunsthonige von Naturhonigen zu unterscheiden. Dagegen kann sie nicht ausschlaggebend sein, da sie auch bei

manchen, bestimmt reinen Naturhonigen nicht eintritt. In Gemischen von Naturhonig mit Kunsthonig kann durch die Rk. erst ein Gehalt von 25–30%, des Gemisches an letzterem erkannt werden. Durch Erhitzen des Honigs auf offenem Feuer wird die Rk. stark beeinträchtigt, während sie bei einem auf dem Wasserbade erhitzten Honige nicht versagt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 993–96. 14/6. [27/4.] Würzburg.) RÜHLE.

E. Baier und P. Neumann, Prüfung und Beurteilung von Himbeermarmeladen. Die Best. der wasserunlöslichen Substanz von Himbeermarmeladen, die nach KOBER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 393; C. 1906. II. 1781) u. nach LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 5; C. 1907. I. 836) nur mit größter Vorsicht zur Beurteilung solcher herangezogen werden kann, ist aber insofern mit Nutzen zu verwerten, als nach den Unters. der Vf. die Menge des Wasserunlöslichen in einer Beziehung zu dem wasserlöslichen zuckerfreien Extrakte steht; das Verhältnis schwankt zwischen 1:0,43 bis 1:1,14. Ebenso liegt das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunlöslichen zwischen verhältnismäßig engen Grenzen, nämlich zwischen 1:1,34 bis 1:1,86, und die Summe beider Verhältnissahlen liegt zwischen 2,05–2,61. Apfelmarmeladen, die am häufigsten zum Verfälschen von Himbeermarmeladen Verwendung finden, besitzen, abgesehen von ihrem an sich niedrigen Gehalt an Wasserunl., ein höheres Verhältnis dieses zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakte und es ist auch die Summe beider Verhältnissahlen höher als bei Himbeermarmeladen. Dagegen ist das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunl. durchweg niedriger. Verfälschung von Himbeermarmelade mit Apfelmarmelade wäre demnach als vorliegend anzusehen, wenn bei niedrigem Gehalte an Wasserunl. die Verhältnissahlen von den angeführten Grenzen wesentlich abweichen. Die Prüfung der wasserunl. Betandteile u. Mk. wird dann meistens den chemischen Befund bestätigen. Diese Prüfung versagt indes in den Fällen, in denen nicht das ganze Fruchtfleisch, sondern nur der Saft von Kernobst, wie Äpfeln u. Birnen, verwendet worden war; dann findet man aber, zumal vielfach unreifes Kernobst wegen seiner höheren Gelatinierfähigkeit benutzt wird, in dem höheren Pektingehalte der Marmelade einen brauchbaren Anhalt für die Beurteilung. Ebenso geben sich auch künstliche Gelatiniermittel, wie Agar-Agar, Gelatine, durch eine Verschiebung der natürlichen Verhältnissahlen zu erkennen. Eine Verfälschung mit Himbeertrestern scheint sich nach einigen Unters. der Vf. nicht nur an dem hohen Gehalte an Wasserunl., sondern auch an einem niedrigen Verhältnis dieses zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakte erkennen zu lassen, während sich das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunl., sowie die Summe beider Verhältnissahlen sehr hoch stellt.

Bei den übrigen Beerenarten scheinen ähnliche Beziehungen zu bestehen, jedoch scheinen die Verhältnissahlen für Kern- und Steinobst wesentlich andere zu sein. Aufgabe des Fruchtsaftstatistikers ist es jetzt, weitere Unters. an Früchten, sowie an den entsprechenden Säften und Marmeladen in der angegebenen Richtung hin anzustellen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 675–80. 1/6. Nahrungsm.-Unters.-Amt der Landwirtsch.-Kammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

Iván Rőzsényi, Die Bestimmung der Kartoffel im Brot. Ein Zusatz von Kartoffel zu Brotteig konnte bisher nur schwer nachgewiesen werden, da durch den Backprozeß u. Mk. erkennbare Unterschiede der einzelnen Bestandteile verwischt werden. Vf. hat deshalb nach einem Verf. gesucht, das diese notwendige Feststellung ermöglicht, und hierbei in der Alkalität der Kartoffelasse ein brauchbares Mittel dazu gefunden. Zu seinen Verss. verwendete Vf. ein Kartoffelwalmehl, dessen Aschenalkalität 30,11 ccm n. Säure, bezogen auf 100 g Trocken-

substanz, betrug. Da die Weizenmehlasche neutrale Rk. zeigt, so mußte durch Zusatz von Kartoffelmehl zu Brotteig in verschiedenen Verhältnissen Brot erbacken werden, dessen Asche, je nach der Höhe des Zusatzes des ersteren, mehr oder minder starke alkal. Rk. zeigte, u. es mußte sich andererseits die Höhe dieses Zusatzes aus der gefundenen Alkalität der Brotasche und derjenigen des verwendeten Kartoffelmehles berechnen lassen. Da Weizenmehl aber beim Veraschen bei Ggw. von NaCl, das im Brote stets vorhanden ist, eine alkal. reagierende Asche liefert, vermutlich durch die Einw. des Dialkaliphosphats der Weizenmehlasche auf das NaCl unter B. von Trialkaliphosphat und Entw. von HCl, so veraschte Vf. die zu untersuchenden Brotpulver unter Zusatz gewogener Mengen MgO (etwa 1% der zur Veraschung abgewogenen Substanzmenge) oder Mg-Acetat, deren Bedarf an S. beim Titrieren der Asche in Abzug zu bringen ist. Durch diesen Kunstgriff wird die angegebene Einw. des NaCl verhindert, so daß nun eine alkal. Rk. der Asche eines Brotes allein auf einen Zusatz von Kartoffel zum Teig zurückgeführt werden kann. Backpulver, die in der Asche als Carbonate zurückbleiben, können allerdings einen störenden Einfluß ausüben.

Da natürlich nur in den seltensten Fällen die Alkalität des verwendeten Kartoffelmehles, oder im Falle Kartoffelbrei verwandt worden sein sollte, dessen Alkalität bekannt sein wird, so beabsichtigt Vf., sämtliche Kartoffelsorten, die allgem. in großen Maßstabe angepflanzt werden, auf die Alkalität ihrer Asche zu untersuchen, um hierfür obere und untere Grenzen und Durchschnittszahlen zu gewinnen. Es wird dann möglich sein, auf den qualitativen Nachweis eines Zusatzes von Kartoffel zu Brot dessen quantitative Best. folgen zu lassen. (Chem.-Ztg. 31. 559—61. 1/6. Budapest. Chem. u. Lebensmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

L. de Koningh, Bemerkung zu der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter (Reichert-Zahl). Vf. empfiehlt, wenn nur wenig Butter vorhanden und eine schnelle Unters. erforderlich ist, 2,5 g Butterfett und 12,5 ccm n. alkoh. KOH zu verseifen, zur Seifenlag. 25 ccm W. zuzufügen u. in einer Schale bis zur Zähflüssigkeit einzudampfen. Die Seife wird dann in w. W. gel., auf 60 ccm aufgefüllt und von der Lsg. aus einem geeigneten Gefäße nach Zusatz von 15 ccm n. H_2SO_4 50 ccm abdestilliert; diese werden filtriert u., wie üblich, mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Da das Ergebnis zu hoch ausfällt, wenn während des Eindampfens CO_2 aufgenommen worden sein oder die zum Titrieren benutzte Lsg. solche enthalten sollte, so fügt Vf. zu der titrierten Lsg. 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl hinzu, erhitzt schnell zum Kochen und hält während drei Minuten in langsamem Kochen; dann wird schnell abgekühlt und zurücktitriert. Die Summe der insgesamt verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ist dann um 0,5 zu vermindern. Durch einen Vers. weist Vf. nach, daß durch das Kochen kein Verlust an Fettsäuren eintritt. (Chem. News 95. 229. 17/5.) RÜHLE.

F. Utz, Über das spezifische Gewicht des Leinöls. Wie schon des öfteren beobachtet wurde, gibt es zweifellos reine unverfälschte Leinöle, die die vom deutschen Arzneibuche IV verlangte niedrigste D. von 0,936 nicht besitzen. Diese Beobachtung konnte auch Vf. bestätigen, der 28 Leinöle verschiedener Herkunft untersuchte und dabei D^{15} 0,92235—0,9475 feststellte. Sieht man von den rohen Leinölen ab, so entsprachen nur wenige Sorten in der D. den Forderungen des D. A.-B. IV und von diesen war die höchst beobachtete D^{15} 0,937. Diesen Befunden entsprechend wäre auch im BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette u. Wacharten, die Angabe, daß „wenn die D. eines Leinöls bei 15° niedriger als 0,930 ist, Terpentinöl oder Bzn., Mineralöl, Maisöl oder Cottonöl zugesetzt sein kann“, zu berichtigen u. die Vorschriften der Arzneibücher zu erweitern. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 137—38. Juni. Würzburg. Hygien.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Georg Buchner, *Verhalten des Bienenwachses zu Äther bei gewöhnlicher Temperatur*. Vf. hat beobachtet, daß bei wachshaltigen Bindemitteln, z. B. in Künstler-Ölfarben, die fast immer Bienenwachs enthalten, die Extraktion mit Ä. bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie z. B. im Soxhletapp. vor sich geht, nicht genügt, um alles Wachs zu lösen. Es empfiehlt sich daher, die Extraktion mit w. Ä. vorzunehmen, wozu sich die Apparate von A. PHILIPS oder A. LANDSIEDL eignen. Behandelt man Bienenwachs mit k. Ä. einige Zeit, so geht nach einem Vers. des Vfs. in den Ä. der größere Teil der Cerotinsäure, die Farbstoffe, KW-stoffe, ein geringer Teil der Wachsester und das Cerolein über, während ungelöst wenig Cerotinsäure und der Hauptteil der Wachsester bleibt. (Chem.-Ztg. 31. 570—71. 5/8. München.) RÜHLE.

F. Härtel, *Untersuchung und Beurteilung von gemahlenem schwarzem Pfeffer*. Vf. zieht zum Nachweise eines Zusatzes von Pfefferschalen zu gemahlenem schwarzem Pfeffer die Best. der Stärke neben den anderen bisher ausgeführten Best. der Rohfaser, der Piperins, der Mineralstoffe, sowie des Sandes etc. mit hinzu. Veranlassung hierfür ist die Tatsache, daß der Gehalt an Stärke, die in größerer Menge im Pfeffer enthalten ist, durch Zusätze stärkefreier oder stärkearmer Substanzen, wie Pfefferschalen und taube Körner, beim Vermahlen ganzen Pfeffers eine mehr oder minder große Herabsetzung je nach der Höhe dieses Zusatzes erleidet. Zur Best. der Stärke verfährt Vf. in Anlehnung an v. RAUMERS Diastaseverfahren (Ztschr. f. angew. Ch. 1893. 453) wie folgt: 5 g Pfefferpulver werden mit 300 g W. 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; nach dem Abkühlen wird 0,1 g Diastase zugefügt und 3 Stunden bei 55—60° versuckert. Nach dem Erkalten werden unter Umschütteln 5 ccm Bleiessig und darauf 5 ccm gesättigte Na_2SO_4 -Lsg. zugegeben, auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) werden nun mit 15 ccm HCl (D. 1,25) 3 Stunden im kochenden Wasserbade invertiert, mit konz. NaOH neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. In 25 ccm des Filtrats wird nun wie üblich die Glucose bestimmt. Vf. rechnet nun den hierfür gefundenen Wert nicht auf Stärke um, sondern auf den Glucosewert, unter dem er diejenige Menge Glucose versteht, die sich nach den mit Hilfe des eben angegebenen Verf. gewonnenen Werten für 100 g Pfeffer berechnet.

Nach den Unters. des Vfs., deren Ergebnisse im einzelnen im Original nachzulesen sind, besitzt normaler schwarzer Pfeffer durchschnittlich einen Glucosewert von 36—40%, er sinkt bei den schlechtesten, von den völlig tauben Körnern befreiten Sorten auf 31% und steigt bei den besten bis auf 42%. Abgesiebte Schalen ergeben einen Glucosewert von 2,12%, und der Abfall der Weißpfefferfabrikation einen solchen von 7,95—23,7%, im Mittel 14%.

Bei der Beurteilung von gemahlenem schwarzem Pfeffer erscheint nach dem Vf. ein Glucosewert von 30% als niedrigste Forderung gerechtfertigt; Sorten mit geringeren Werten sind zu beanstanden. Neben der Best. des Glucosewertes empfiehlt Vf. noch die Best. der Rohfaser; die Erhöhung des Grenzwertes hierfür von 15 auf 17% ist begründet. Dagegen ist die Best. der Mineralstoffe und des Sandes für vorliegenden Zweck nicht verwertbar. Zum Schlusse gibt Vf. noch eine Anzahl von Rezepten für gemahlene Gewürze an, die im Laufe der Jahre zu seiner Kenntnis gelangt sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 665—75. 1/6. Leipzig. K. Unters.-Anst. beim Hygien. Inst.) RÜHLE.

Technische Chemie.

F. Beyschlag und R. Michael, Über die Grundwasserverhältnisse der Stadt Breslau. Die ohne hinreichendes Studium der geologischen Verhältnisse gebaute Grundwasseranlage für Breslau bewirkte von Anfang an in der Nachbarschaft ein Sinken des Grundwasserspiegels, bis eines Tages Luft in die Heberleitungen trat und nach deren Absaugen das W. sich auffallend mit Sulfaten, Fe und Mn verunreinigt erwies. Vf. weisen auf Grund einer eingehenden geologischen Unters. nach, daß nicht etwa ein Einbruch Mn haltiger WW. von unten erfolgt ist, sondern daß das Grundwasser mit dem Inundationswasser in Verb. steht und aus demselben, bezw. dessen Absätzen das reichliche Fe und Mn bezieht. Eine Besserung wird durch ein Verf. von GANS erhofft, welcher das Fe-Oxydul durch Rieselung oxydieren, alsdann mittels Ca-Carbonat ausfällen, das W. filtrieren und schließlich mit einem Ca- oder Ca-Na-Al-Silicat (künstlicher Zeolith, „Permutit“, Darst. vergl. DRP. 174097; C. 1906. II. 928, sowie Jahrb. d. K. preuß. geol. Landesanstalt u. Bergakademie 1905. 179; 1906. 63; C. 1906. II. 1731; ferner Mitt. a. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitigung zu Berlin 8. 103; Chem.-Ztg. 1907. 355; C. 1907. I. 1644 u. 1645) das Mn entfernen will. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 153—64. 14/5. Berlin.)

ETZOLD.

Georges Claude, Über die zwei Arten von Entspannung, die bei der Verflüssigung von Luft angewandt werden. Die Luftverflüssiger werden eingeteilt: 1. in solche, in denen die Entspannung der Luft mittels reversibler äußerer Arbeit geschieht, u. 2. in solche, in denen die Entspannung durch einfaches Ausströmen erfolgt. Zu der zweiten Klasse gehören die LINDESchen Apparate, die mit sehr hohen Anfangsdrücken arbeiten müssen und die Luft vorher mittels einer Hilfskältemaschine vor-kühlen müssen. Trotz dieser Maßregeln ergeben die LINDESchen Maschinen nur etwa 0,6 l. Luft pro HP. für Maschinen von etwa 200 HP. — Dagegen geben die nach der ersten Methode arbeitenden Luftverflüssiger des Vf. (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1333; C. 1906. II. 295) über 0,9 l. Luft pro HP. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1037—39. 13/5*.)

BRILL.

Kurt Vogel von Falckenstein, Das Gleichgewicht des Deaconprozesses. Ausführliche Darstellung von Ztschr. f. Elektrochem. 12. 41; C. 1906. II. 1548. Unter Berücksichtigung der gleichzeitig veröffentlichten Verss. von LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 10; C. 1907. I. 73) erhält man die für alle Temperaturen gültige Gleichung:

$$\log \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2] [\text{HCl}]^4} = \frac{5750}{T} - 2,136 \log T - 0,000857 T + 0,683 10^{-7} T^2 + 0,296.$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 59. 313—35. 14/5. Berlin. Phys.-Chem. Institut d. Univ.)

SACKUR.

J. W. Mellor, Einige chemische und physikalische Veränderungen beim Brennen von Töpfwaren etc. Vf. hat die verschiedenen Tonsorten auf ihr Verhalten beim Brennen und die dabei eintretenden Veränderungen mikroskopisch untersucht und bespricht das Zustandekommen der durchscheinenden und undurchsichtigen Erzeugnisse, den Einfluß der Flußmittel und das Verhalten der Glasuren, namentlich in bezug auf das Auftreten krystallinischer Abscheidungen. Mitteilungen chemischen Inhalts bringt die Arbeit nicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 375—77. 30/4. [8/2*].)

POSNER.

G. Stolzenwald, Verfahren zur Zugutmachung von sinkhaltigem Gut mit Zinkhüttenrückständen. Das Wesen des Verf. beruht darin, daß Zn-haltiges Gut, das sich z. B. wegen seines geringen Zn-Gehaltes nicht mehr zur Verarbeitung auf Zn eignet, zusammen mit Zinkhüttenrückständen aus Muffeln oder Retorten, deren Verarbeitung bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist, ohne Beigabe von Brennstoff etc. in einem Fortschaufelungssofen erhitzt wird. Bei dem Vorrücken der M. zur Wärmequelle findet eine Reduktion des ZnO zu Zn statt, das in Dampfform entweicht und sich in den hinteren Ofenteilen wieder zu ZnO oxydiert. Diese Dämpfe können nun entweder als verunreinigtes, hochprozentiges ZnO oder, falls das Gut wertvollere Metalle enthält, zur Gewinnung dieser und handelsfertigen Zinkweißes, in geeigneter Weise niedergeschlagen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 998—99. 14/6. Ploesti.) RÜHLK.

C. L. Parsons, Fullererde und deren Anwendung zum Bleichen von Ölen. Fullererde ist eine Art Ton, der ein hohes Absorptionsvermögen für in Ölen oder W. gel. Stoffe und besonders für Farbstoffe besitzt. Chemisch ist sie ein Aluminiumsilicat, das mehr gebundenes W. enthält, als die meisten Tone. Die chem. Zus. variiert innerhalb weiter Grenzen und scheint mit dem Bleichvermögen wenig zu tun zu haben. Früher wurden ausschließlich in England vorkommende Ablagerungen verwendet. Seit ca. 10 Jahren sind aber auch Erden von in Florida vorkommenden Lagerstätten, u. zwar besonders für die Entfärbung von Petroleum, im Gebrauch. Für das Bleichen oxydierbarer Öle und von Speiseölen wird auch jetzt noch fast ausschließlich die englische Erde benutzt. Vf. beschreibt ausführlich das V., die hüttenmännische Gewinnung u. Verarbeitung, sowie die Art der Anwendung der Erde beim Bleichen von Ölen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 598—605. April. Durham. New-Hampshire Coll.) ALEXANDER.

S. W. Parr, Der nutzbare Wasserstoff der Kohle. Vf. zeigt, daß die Verhältnisse: $\frac{vc \times 100}{C}$ u. $\frac{H \times 100}{vc}$ (vc = Kohlenstoff der fl. Substanz, C = Gesamtkohlenstoff, H = nutzbarer Wasserstoff) in bestimmten Beziehungen zueinander stehen, und veröffentlicht empirisch ermittelte Kurven, mit deren Hilfe die Werte für: $\frac{H \times 100}{vc}$, aus den Werten für: $\frac{vc \times 100}{C}$ abgeleitet werden können. Die Kurven gelten nur für Kohlen, bei denen der Wert für: $\frac{vc \times 100}{C}$ größer, als 20 ist. Genauere Daten sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 29. 582—89. April. Urbana, Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

H. J. Bailey, Untersuchung über die Bildung von blauem Salz etc. LINDNER hat die Ansicht geäußert, daß das blaue Salz auf die Ggw. unl. Ferri- oder Ferrocyanide zurückzuführen ist, die aus Schwefeleisen und neutralem oder alkalischem Ammoniumcyanid (B. von Ammoniumferrocyanid) mit Ferrosulfat durch nachträgliche Oxydation entstehen. Danach könnte die Blaufärbung nicht auftreten, wenn der Saturator genügend sauer gehalten wird. Vf. hat selbst gegenteilige Beobachtungen gemacht. Er ist der Ansicht, daß die Blaufärbung nur dann eintritt, wenn flüchtige Cyanide im Saturator längere Zeit mit dem in der S. vorhandenen Eisen in Berührung bleiben, und dies tritt nicht ein, wenn der Dampf trocken zum Saturator kommt, und die Temperatur des Saturators immer 100° oder etwas höher bleibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 377—80. 30/4. [8/3.*]) POSNER.

B. Threlfall, Messung und Untersuchung von Generatorgas. Die umfangreiche

Arbeit bringt zahlreiche Abbildungen von Apparaten zur Messung und Unters. strömender Gase, sowie Tafeln und Kurven und läßt sich daher im Referat nicht wiedergeben. Sie ist wesentlich technischen Inhalts und bespricht verschiedene Gasstrommesser, Calorimeter etc. Von chemischen Methoden wird die Ammoniak- u. Schwefelbestimmung im Mondgeneratargas besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 355—74. 30/4. [4/3.*])
POSNER.

Patente.

Kl. 12. Nr. 184145 vom 2/10. 1904. [29/4. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose oder mercerisierter Cellulose. Das Verf. beruht auf der Einw. von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischer Sulfosäuren oder Phosphorsäuren auf *Cellulose* oder mercerisierte Cellulose und ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose oder mercerisierte Cellulose in genäßtem Zustande anwendet. Selbst bei Anwendung einer geringen Menge Schwefelsäure geht unter diesen Umständen die Acetylierung sehr schnell und energisch vor sich, ohne daß gleichzeitig die B. von Zersetzungs-, bzw. Spaltungsprod. erfolgt. Es findet dabei eine Auflösung der gebildeten *Acetylcellulose* statt, so daß eine homogene M. entsteht, aus welcher das Acetylprod. z. B. durch W. abgeschieden wird. Das Verf. kann bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Arbeitet man in der Kälte, so entstehen Acetylprod., die in den in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln (Chlf., Eg., Anilin etc.) schwerer l. und zähfl. Legg. geben als die in der Wärme dargestellten. Dieser Unterschied wird um so deutlicher, je größer die Differenz in den bei der Rk. angewandten Temperaturen ist.

Kl. 12. Nr. 184201 vom 2/10. 1904. [6/5. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose, mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich *Cellulose* in ausgezeichneter Weise vollständig in *Acetylcellulose* überführen läßt, ohne daß die angewandte Cellulose und die entstandene Acetylcellulose in Leg. geht. Das Verf. besteht darin, daß man die Cellulose mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure behandelt in Ggw. von solchen indifferenten organischen Mitteln, in welchen Acetylcellulose unl. ist. Von diesen Mitteln, von denen *Bzl.*, seine Homologen, sowie *A.*, *Monochlorbensol*, *m-Dichlorbensol*, *Benzylchlorid*, *Anisol* und *Phenetol*, ferner *Fettsäureester*, z. B. Essigester, genannt werden, ist so viel zuzufügen, daß das Lösungsvermögen des Essigsäureanhydrids, bzw. des Eg. für Acetylcellulose aufgehoben ist. An Stelle von Schwefelsäure kann man auch organische Sulfosäuren oder Phosphorsäuren zusetzen. Man kann sowohl Cellulose in Form von Baumwolle, Papier, Holzcellulose etc. oder auch mercerisierte Cellulose, sowie die sogenannte *Hydrocellulose* anwenden. Es ist dabei zweckmäßig, diese Materialien vorher mit W. zu durchfeuchten; die Acetylierung geht dann selbst bei Anwendung geringer Mengen Schwefelsäure außerordentlich schnell u. glatt vonstatten. Benutzt man die genannten Materialien in trockener Form, so erfolgt die Einw. träger, und es sind daher schärfere Reaktionsbedingungen, z. B. höhere Temperatur oder ein größerer Zusatz von Schwefelsäure, erforderlich. An Stelle von Essigsäureanhydrid kann auch Acetylchlorid angewandt werden. Bei diesem Verf. erfolgt durch-

greifende Acetylierung eines festen amorphen Körpers, ohne daß *Lsg.* stattfindet, vielmehr kann man auf diese Weise lose u. sogar *gesponnene Baumwolle* acetylieren, ohne daß eine Änderung der äußeren Form erfolgt. Bei diesem Verf. können das überschüssige Anhydrid, sowie der entstandene *Eg.* leicht regeneriert werden.

Kl. 12o. Nr. 184202 vom 22/2. 1905. [4/5. 1907].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung von Antimonlactatdoppelsalzen. Es wurde gefunden, daß man unter Anwendung von neutralen Lactaten Antimonlactatdoppelsalze herstellen kann, wenn man *Antimonylsulfat* mit *Alkalilactat* behandelt. Es findet dabei doppelte Umsetzung zu *Antimonlactat* und *Alkalisulfat* statt. Beim Eindampfen krystallisiert letzteres zuerst aus und kann zum größten Teil abgeschieden werden. Für diese Umsetzung eignen sich außer den Alkalilactaten neutrale wasserl. Lactate derjenigen Metalle, deren Sulfate in W. ll. sind, also z. B. auch *Magnesiumlactat* und *Aluminiumlactat*. Die neutralen Lactate der alkalischen Erden dagegen gehen mit *Antimonylsulfat* selbst beim Erwärmen nur wenig in Rk., wahrscheinlich infolge oberflächlicher B. von unl. Erdalkalisulfat. Sehr leicht aber erfolgt die Umsetzung von *Antimonylsulfat* auch mit *Erdalkalilactat* bei Ggw. neutraler *Lsgg.* der Lactate der Alkalimetalle und anderer Metalle, welche l. Sulfate bilden. Das als Ausgangsmaterial benutzte *Antimonylsulfat* wird z. B. aus *Schwefelantimon* durch Behandlung mit *Schwefelsäure* und Waschen des entstandenen *Antimonsulfats* mit k. W. gewonnen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Natriumantimonlactat* und von *Antimon-Natrium-Calciumlactat*.

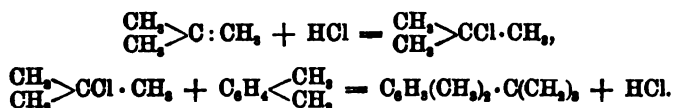
Kl. 12o. Nr. 184229 vom 5/11. 1905. [4/5. 1907].

Conrad Claessen, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan. Das Verfahren gründet sich auf die Erkenntnis, daß die beim Erhitzen von *aromatischen KW-stoffen* oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger *Salpeterschwefelsäure* entstehenden gas- u. dampfförmigen Prodd. reich an *Tetranitromethan*, sind, so daß letzteres auf diesem Wege mit Vorteil gewonnen werden kann. Die Ausbeute an *Tetranitromethan* konnte bis zu 50%, vom Gewichte des Ausgangsmaterials erreichen. Die Patentschrift enthält folgendes Beispiel: 1000 g *Salpeterschwefelsäure* (40%, H_2SO_4 ; 60%, HNO_3) werden mit 1100 g *Oleum* (50%, SO_3) gemischt. Diese Mischung wird in eine 1½–2 l fassende Retorte eingefüllt und 70 g *Nitrobenzol* hinzugefügt. Man erwärmt zunächst nur auf etwa 80°, um das *Nitrobenzol* in *Lsg.* zu bringen. Alsdann werden Kühler und Vorlage angelegt und die Temperatur sehr langsam auf etwa 100° gesteigert. Man beläßt auf dieser Temperatur, wobei dauernd *Tetranitromethan* und *Salpetersäure* abdestillieren. Gleichzeitig entwickelt sich eine große Menge nitroser Gase, die den Retorteninhalt in eine perlende, zum Übersäumen neigende Fl. verwandeln. Nach Ablauf von mehreren (4–6) Stunden erhöht man die Temperatur auf 120° und beläßt bei dieser Temperatur so lange, als noch Blasen in der Retorte aufsteigen (4–6 Stunden). Aus dem Inhalt der Vorlage wird das *Tetranitromethan* entweder durch Abkühlung gewonnen oder in der Weise, daß man das Destillat in ½ l W. gießt, im Scheidetrichter durchschüttelt und stehen läßt, wobei sich das *Tetranitromethan* als gelbes Öl absetzt. Es läßt sich durch weiteres Schütteln mit verdünnter *Sodalsg.* als neutrales, fast farbloses Öl erhalten.

Kl. 12o. Nr. 184230 vom 2/2. 1906. [7/5. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylalkylol und von Tertiärbutylalkohol. Es wurde gefunden, daß *Tertiärbutylalkylol* in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, wenn *Isobutylengas* durch

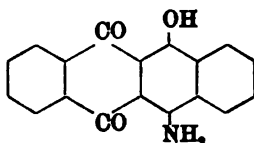
Xylol und wenig Aluminiumchlorid durchgeleitet wird. Zum Einleiten der Rk. wird nur kurze Zeit ein Salzsäurestrom durchgeleitet oder ein kleines Quantum von Isobutylchlorid oder Tertiärbutylchlorid zugegeben. Die Rk. verläuft im folgenden Sinne:



Bei sehr geringem Verbrauch an Aluminiumchlorid erhält man in fast theoretischer Ausbeute ein Prod., das nahezu frei von hochsiedenden Nebenprodd. ist, während bei Anwendung von Tertiärbutylchlorid an Stelle des Isobutylens nur eine ganz unzureichende Ausbeute erhalten wird.

Kl. 13^a. Nr. 183629 vom 22/9. 1905. [11/4. 1907].

The Clayton Aniline Co. limited, Clayton-Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon*. Es wurde gefunden, daß die *Aminooxynaphthoylbenzoesäure*, die durch Kupplung von *Oxynaphthoylbenzoesäure* mit einer Diazoverb. und nachfolgende Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes dargestellt werden kann, bereits unter Bedingungen in ein Naphthacenchinonderivat übergeht, welche von den bei der Umwandlung der Oxynaphthoylbenzoesäure gebräuchlichen verschieden sind. Erhitzt man nämlich die genannte Verb. für sich oder in Nitrobenzol- oder Pyridinlg., so spaltet sie W. ab u. bildet einen Körper, dessen Zus. einem Aminooxynaphthacenchinon entspricht. Da dieses Aminooxynaphthacenchinon in seinen Eigenschaften mit dem Ber.



Dtsch. Chem. Ges. 36. 2328 (C. 1903. II. 442) beschriebenen Körper übereinstimmt, so kommt ihm die nebenstehende Konstitution zu. Es soll als Ausgangsmaterial zur Darst. von Farbstoffen und in sulfonierter Form als Farbstoff dienen.

Die *Aminooxynaphthoylbenzoesäure* bildet ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, in Natriumcarbonat braungelb l.; in Bal. und Toluol swl., leichter l. in Eg. oder A. Geht beim Erhitzen, ohne zu schm., in *Aminooxynaphthacenchinon* über. Auch beim Kochen mit Eg. erhält man zum Teil das Chinon. — Das *Aminooxynaphthacenchinon* ist in Nitrobenzol, Anilin, Eg. und konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe löslich, und zwar in den beiden letzteren Lösungsmitteln mit gelber Fluorescenz. Es ist swl. in Bal., Toluol, A. und Chlf., swl. in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls unter Fluorescenz, unl. in Salzsäure und Natronlauge, und ist bei 240° noch nicht geschmolzen.

Kl. 13^a. Nr. 184269 vom 1/11. 1903. [23/4. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsprodukts aus Formaldehyd und Holsteer*. Läßt man gewöhnlichen oder polymeren *Formaldehyd* auf beliebige Arten *Holsteer* in der Wärme einwirken, wobei die Anwendung von Kondensationsmitteln nicht erforderlich ist, so erhält man ein festes Kondensationsprod., indem nicht nur die phenolartigen, sondern auch die übrigen Bestandteile des Holsteers kondensiert werden. Das Prod. bildet ein feines, graubraunes Pulver von schwachem Geruch; in W. unl., l. in Aceton, Chlf. u. kaustischen Alkalien. Die Verb. soll für dermatologische Zwecke therapeutische Verwendung finden.

Kl. 13a. Nr. 184382 vom 7/3. 1906. [1/5. 1907].

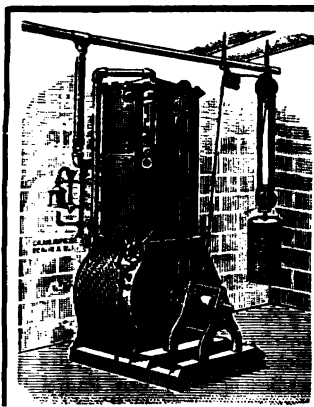
Martin Lange und Carl Borger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen, besw. Epichlorhydrin*. Durch Einw. von α - oder β -Glycerindichlorhydrin, besw. von Epichlorhydrin auf die zweibasischen Metallsalze der Salicylsäure erhält man ein neues Kondensationsprod. vom F. 167° (unkorr.) Die Analyse u. das Verhalten des Körpers deutet auf das Vorliegen des Salicylglycids der Formel $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH})$

oder des Disalicylsäureglycerinäthers der Formel $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ hin. Zur Darst. der neuen Verb. kann man in der Weise verfahren, daß man die Glycerindichlorhydrine, besw. Epichlorhydrin auf die trockenen, zweibasischen Salze der Salicylsäure einwirken läßt oder aber die wss., konz. Legg. der Salze mit diesen Körpern in Rk. bringt. Es ist vorteilhaft, zur Erzielung einer guten Ausbeute einen Überschuß an Alkali oder salicylsaurem Natrium anzuwenden. Die Rk. vollzieht sich in der Kälte bei längerem Stehen. Die Verb. krystallisiert aus wss. A. in zu Warzen gruppierten weißen Nadeln; in sd. W. im Verhältnis 1:130 l, in k. W. swl., ebenso in Ä. Das Natriumsalz in W. ll, in A. swl., wird durch Natronlauge oder A. aus der konz. wss. Leg. gefällt. Die Verb. wird durch wss. Alkalien u. verd. Mineralsäuren in der Siedehitze nicht gespalten. Das Prod. und seine Alkalisalze sind fast geschmacklos und sollen in der Pharmasie Verwendung finden.

Bibliographie.

- Arrhenius, S., Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern. Aus dem Englischen übersetzt von A. Finkelstein. Leipzig 1907. gr. 8. VII und 204 SS. Mark 7.
- Biscan, W., Die Starkstromtechnik. Band II: Verbrauch, Verteilung u. Messung der elektrischen Energie. Leipzig 1907. Lex. 8. mit 608 Figuren. Mark 15.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1907. mit 1060 Fig. Mark 30.
- Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. 3., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (4 Bände.) Halle 1907. gr. 8. mit Tafeln und Figuren. — Lieferung 12—15: SS. XVI und 433—484 (v. Band I. Teil 1) mit 4 Tafeln (1 koloriert). Jede Liefg. Mark 1.
Band I. Teil 1 (Geschichte der Photographie) jetzt vollständig, 500 SS. mit 12 Tafeln (1 kolor.) und 148 Fig. Mark 15.
- Fischer, J., Moderne Alchemisten. Basel 1907. gr. 8. 36 SS. Mark 1.
- Greinacher, H., Radium. (Radioaktivität; Ionen; Elektronen.) Gemeinverständliche Darstellung. Leipzig 1907. 8. 60 SS. Mark 1.
- Henniger, K. A., Chemisch-analytisches Praktikum als Leitfaden für die Arbeiten im chemischen Schullaboratorium. 2. Auflage. Braunschweig 1907. gr. 8. mit Figuren. Mark 1,50.
- Hoppe, O., Praktischer Leitfaden der Elektrotechnik zum Selbststudium u. Unterricht. Anhang 1 und 2: Borchers, Elektrische Gewinnung von Metallen und Metallverbindungen. — Danneel, Elektrochemie u. ihre physikalischen Grundgesetze. 2., sehr vermehrte Auflage. Essen 1907. Lex. 8. XIII u. 446 SS. mit 140 Figuren. Leinenband. Mark 7.

Schluß der Redaktion: den 8. Juli 1907.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes [189]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glasblase für alkalische Flüssigkeiten. D.R.G.M.

Viele andere Neuheiten!

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [162]

Die von uns erworbene Bibliothek von

[194]

Herrn Professor Beilstein,

enthaltend eine große Anzahl Zeitschriftenserien und Werke, ist durch uns komplett zu verkaufen.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 M.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolumen. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

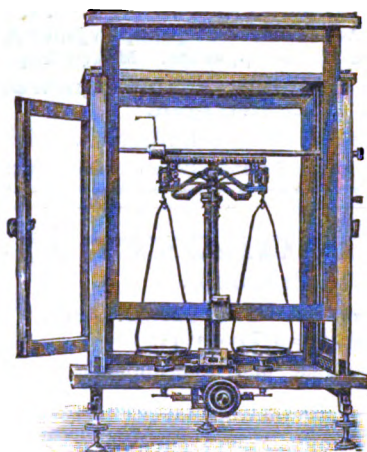
herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 8 M 60 Pf. ←

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man
verlange ausdrücklich Original-Sartorius-
Wagen, da Nachahmungen in den Handel
gebracht werden.

*Patentiert in Deutschland, England, Belgien
Österreich-Ungarn usw.*

Auf allen beschickten Ausstellungen
prämiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel.
Diplome d'honneur und Preis 500 Frs.
für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen
gratis und franko. [155]

== Vertreter in allen Ländern. ==

**Knet- & Misch-
Maschinen**

für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie.

Draiswerke
G. m. b. H.
Mannheim-Waldhof.

[127]

**Ideen, Erfindungen und
Patente kauft**

Chiffre K. B. 77 Rud. Messe, Frankfurt a. M. [188]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,
Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Braunstein bis 95°.
Flussspat, Witherit
und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEÜSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. Th. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Sidersky (D.), Eichung v. Pyknometern 369.
Schmelzpunktsbestimmungsthermometer 369.
Austin (T. J.) und Mellor (J. W.), Einw. der Hitze auf Quarz- und Magnesiappyrometerröhren 369.
Wologdin, Registrierendes Pyrometer mit feststehender photograph. Platte 369.
Siedentopf (H.) und Sommerfeldt (E.), Kinetograph. Mikrophographien der Krystallisationserscheinungen 370.
Arons (L.), Amalgamlampe mit reichem Linienspektrum 370.
Riesenfeld (E. H.) u. Wohler's (H. E.), Empfindlichkeit des spektralanalyt. Nachweises mittels Spektralbreuners und seine Verwendung als monochromat. Lichtquelle 370.
Seyewetz (A.) und Poizat (L.), App. für die Darst. von in der organ. Analyse verwendbarem O 370.
Hinrichs (G. D.), App. zur Darst. von O 370.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Schloemann (E.), Kenntnis des latenten Bildes 371.
de Broglie (M.), Eigenschaft der Flammengase 371.
Kayser (H.) u. Li Fo Ki, Emissionszentren der Serienspektren 371.
Svedberg (T.), Bedeut. der Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lsgg. für die Beurteilung des zweiten Hauptsatzes 372.

Anorganische Chemie.

Gray (R. W.), D. des Chlorwasserstoffs 372.
Skrabal (A.), Unterhalogenige SS. u. Hypojodite und -bromite in stark alkal. Lsg. 372.
Rimini (E.) u. Malagnini (G.), Seleniate 373.
Ramsay (W.), Selenhexafluorid 373.
Dukelski (M.), Borate 373.
Štěrba (J.), Chem. Einw. der Kathodenstrahlen 373.
Richardson (A.), Rk. zwischen CaCO_3 und Chlorwasser 374.

Orlow (N.), Verarbeitung der Monazitrückstände auf grünes Neodymchromat und auf reine Ceralsalze 375.
 Marino (L.), Darst. einiger Ceralsalze aus dem Cerdioxyd 375.
 Glassmann (R.), Chromate des Be 375.
 Colson (A.), Isomerie der Chromsulfate; versteckter Zustand 376.
 Luther (R.) u. Rutter (Th. F.), Reduktion der Chromsäure 376.
 Haber (F.) und Maitland (W.), Potentiale des Fe und Passivität des Metalls 378.
 Buisson (H.) und Fabry (Ch.), Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Festlegung eines Systems spektroskopischer Normalen 378.
 Bellucci (I.) u. Cecchetti (C.), Salze von Roussin 378.
 Bellucci (I.) u. Carnevali (F.), Salze von Roussin 378.
 Bellucci (I.) und Rubegni (S.), Saure Funktion des Nickeldioxyds 379.
 Thiel (A.) u. Windelschmidt (A.), Period. Erscheinungen bei der Elektrolyse von Ni-Salzen 379.
 Pélabon (H.), Bleiselenid 379.
 Castoro (N.), Bereitung des festen ammoniakal. AgNO_3 380.
 Chikashigé (M.), Kupfertellur 380.
 Vigouroux (E.), Grenze der Silicierung des Cu 381. — Einw. des SiCl_4 auf Ag u. Cu 381.
 Ráy (P. Ch.), Kupfernitrit 381.
 Gain (G.), Doppelsulfid der Hypovanadinsäure 381.
 Werner (A.) und Schaarschmidt (A.), Rutheniumammoniakverbb.; Theorie der Hydrolyse 381.
 Drapier (M.), Unters. der Metallegierungen 383.
 Guertler (W.), Elektr. Leitfähigkeit der Legierungen 383.

Organische Chemie.

Ellis (H. R.), Rk. zwischen TiCl_4 u. Ae. 385.
 Hamonet (J.), Synthese von Dimethoxyheptan-1,7 385.
 Lespieau, Methyläther der Allyl- und Propargylcarbinole 385.
 Kreman (R.), Verseifung der Ester mehrsauriger Alkohole 386.
 Ciamician (G.) u. Silber (P.), Chem. Lichtwrkgg. 386.
 Delacre (M.), Pinakon des Pinakolins und Konstit. des gewöhnl. Pinakolins 386.
 Henry (L.), Tetramethyldioxyacetone 387.
 Goldschmidt (M.), Amelsensäures Zinnoxidul und seine Destillationsprodd. 387.
 Bodroux (F.) u. Taboury (F.), Umwandlung der Ester der α -Bromfettsäuren in Ester der α -Jodfettsäuren 387.
 Lays (A.), Rk. des Oleins und Mercuriacetats in essigsaurer Leg. 387.
 Ehrlich (F.), Das natürl. Isomere des Leucins 388.

Morse (H. N.), Frazer (J. C. W.) u. Rogers (F. M.), Osmot. Druck von Glucoselegg. in der Nähe des Gefrierpunktes des W. 391.
 Fouard (E.), Kolloidal. Eigenschaften der Stärke 391.
 Guillemard (H.), Alkylierung der Metallcyanide 392.
 Palazzo (F. C.) u. Carapelle (E.), Konstit. der Cyanäure 392.
 Palazzo (F. C.) u. Tamburello (A.), Derivate der Fulminsäure 392.
 Mascarelli (L.) u. Ascoli (U.), Additionsprodd. zwischen aromat. Nitroderivaten und Queckkalberhalogensalzen 392.
 Ciusa (R.) u. Agostinelli (C.), Additionsverbb. der Derivate des Trinitrobenzols mit aromat. Stickstoffsubstanzen 392.
 Ciusa (R.), Chem. Lichtwrkgg. 392. — Thio-benzanilid 392.
 Tingle (J. B.) u. Cram (M. P.), Darst. der Anilinderivate der Bernstein- und Phthalsäure 393.
 Willstätter (R.) u. Moore (Ch. W.), Anilinschwärz 393.
 Fichter (Fr.) u. Bernoulli (W.), Elektrolyt. Redukt. des p-Toluolsulfoclorids 397.
 Cohn (P.) u. Plohn (R.), Kondensationen von Epichlorhydrin mit Phenolen 398.
 Fries (K.) u. Kann (K.), o-Pseudohalogenide und o-Methylenchinone aus o-Oxy-mesitylalkohol 398.
 Zincke (Th.) u. v. Hohorst (C.), o-Pseudobromide und o-Methylenchinone aus o-Oxyisodurylalkohol 400.
 Jensen (Chr.), Fluoreszenz salicylsaurer Präparate unter der Einw. der β - u. γ -Strahlen des Ra 402.
 Bondi (S.), Synthese der Salicylsäure 403.
 Puxeddu (E.) u. Maccioni (E.), Azoderivate einiger Kresotinsäuren 403.
 Fournau (E.), Oxyaminosäuren 404.
 Ciusa (R.), Einw. von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus RCH:CH:CH:COR 406.
 de Béville (H.), Einw. der Organomagnesiumverbb. auf cyclische Alkylidenketone 406.
 Marsh (J. E.) u. de Jersey Fleming Struthers (R.), Dijodcampher 406.
 Guyot (A.), Synthese der Auramine mit Hilfe der Oxalsäureester 406.
 Duval (H.), Neuer Bisazotypus 406.
 Bucherer (H. Th.) u. Seyde (F.), Einw. schwefligsaurer Salze auf aromat. NH_2 - u. OH-Verbb. 407.
 Betti (M.), Chem. Konstit. und Rotationsvermögen 409.
 Reychler (A.), Einw. von Trimethylen-trisulfon auf Formaldehyd 410.
 Perkin (A. G.) u. Bloxam (W. P.), Indican 410.
 Zincke (Th.) u. Schreyer (Fr.), Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Pyridinfarbbasen 411.
 Marchionneschi (M.), Löslichkeit von Morphin in A. 411.

Busch (M.), Dihydratotetrasin 412.
 Taylor (A. E.), Synthese von Protein durch Einw. von Trypsin 412.
 Benedict (F. G.) u. Osborne (Th. B.), Verbrennungswärme vegetabilischer Proteine 412.
 Robertson (T. B.), Synthese von Protein durch Einw. von Pepsin 412.
 Stendel (H.), Analyse der Nucleinsäuren 413.
 Breinl (F.) u. Baudisch (O.), Abbau der Keratine mit H_2O_2 413.
 Lüppe-Cramer, Gerbung und Adsorptionsverbb. der Gelatine 413.
 Liesegang (R. Ed.), Formung von Gelatine durch Salzniederschläge und Krystalle 415.

Physiologische Chemie.

Jolles (A.), Physiolog. Chemie 415.
 Koch (W.), Best. von Extraktiv- und Proteinphosphor 415.
 Wolff (J.), Wrkg. von Gersten- und Malzextrakt auf die widerstandsfähigsten Dextrine 416.
 Schulse (E.), P-Gehalt aus Pflanzensamen dargestellter Lecithinpräparate 416.
 Briot (A.), Labferment des Feigenbaumes 416.
 Martinand (V.), Invertin oder Sucrase und Saccharose im Weinstock und in Früchten 417.
 Goris, Krystallin. Prinzip der frischen Kola 417.
 Micheels (H.), Einfluß der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze 417.
 Bradley (H. C.), V. von Mn in den Geweben der Süßwassermuscheln Unio u. Anadonta 418.
 Mitchell (Ph. H.), Verhalten der Harnsäure gegenüber tier. Extrakten und Alkalien 418.
 Bernbach (P.), Vers. mit Galle u. Gallenimmunserum 418.
 Lohmann (A.), Cholin, die den Blutdruck erniedrigende Substanz der Nebenniere 418.
 Piettre (M.) und Vila (A.), O-Gehalt des Pferdeoxyhämoglobins 419.
 Osterberg (E.) u. Wolf (C. G. L.), Tag- und Nachtharne 419.
 Lippich (F.), Harnstoffgehalt des menschl. normalen Harnes 419.
 Liebermann (H.), N- u. S-haltige organ. SS. im normalen Menschenharn 420.
 Achelis (W.) u. Kutscher (F.), Nachweis organischer Basen im Pferdeharn 420.
 Mendel (L. B.) und Underhill (F. P.), Ist der Hundespeichel amylolytisch aktiv? 420.
 Loeb (J.), Osmot. Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigelleier 420.
 Tissot (J.), Atmungsapp. 421.
 Gottlieb (R.) und Stangassinger (R.), Verhalten des Kreatins bei der Autolyse 421.
 Weiss (F.), B. des Lachsprotamins 421.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Buchner (E.) und Hoffmann (R.), Vers. mit Hefepressaft 421.

Junitski (N.), Zymase aus *Aspergillus niger* 422.
 Bechhold (H.), Innere Antisepsis 422.

Medizinische Chemie.

Martel (H.), Anwendung der Radioskopie und Radiographie zur Bealchtigung tuberkulösen Fleisches 423.
 Pflüger (E.), Pankreasdiabetes 423.
 Nicolle u. Mesnil, Behandl. der Trypanosomiasen mittels Benzidinfarbstoffen 423.

Agrikulturchemie.

Stutzer (A.), Agrikulturchemie 424.
 Sjollem (B.), Chem. Veränderungen und Abnahme der Fruchtbarkeit von Torfboden durch Anwendung v. Hilfsdüngstoffen 424.
 Roemer (H.) u. Wimmer (G.), Beurteilung der Rüben u. Düngebedürftigkeit des Bodens 424.

Analytische Chemie.

Frary (F. C.), App. für elektrolyt. Schnellmethoden 425.
 Sand (H. J. S.), Best. des Sb durch Elektrolyse seiner Sulfosalzlegg. 425.
 Marino (L.), Nachweis kleiner Mengen von Thallialsalen bei Ggw. v. Thalliosalzen 425.
 Mazzucchelli (A.), Quantitat. Fällung des Uranperoxyds 425.
 Bianchi (G.), Titration des Bleies ohne Indicatoren 425.
 Stähler (A.), Trennung und Best. von Bi u. Hg nach der Natriumphosphatmethode 426.
 Mascarelli (L.) und Blasi (A.), Best. der Jodzahl in Ölen 426.
 Albahary (J. M.), Trennung und Best. der organ. SS. in Früchten und Gemüsen 427.
 Mc Lauchlan (W. H.), Best. flüchtiger SS. in Handelsmilchsäure 427.
 Carletti (O.), Kriterium der Reinheit von Salicylsäure 427.
 Bohrisch (P.), Vanillin-Salzsäurerk. für den Nachweis von Campher 428.
 Dennstedt (M.), Elementaranalyse P-haltiger Eiweißverbb. 428.
 Acree (S. F.), Formaldehydfarbprobe für Proteide 429.
 Benedict (St. R.), Nachweis und Best. reduzierender Zucker 429.
 Bellier (J.), Mikroskop. Unters. des Weizenmehls auf fremde Mehle 430.
 Hinard (G.), Best. des Trockenextraktes der Milch 431.
 Küttner (S.), Pepsinbest. 431.
 Folin (O.), Getrennte Best. von Aceton und Acetessigsäure in diabet. Harnen 431.
 von Oefele (E.), Spez. Gewicht des Kotes 431.
 Levi (L. E.) u. Wilmer (E. G.), Rkk. der Gerbstoffe 432.

Technische Chemie.

Naumann (P.), Trocknung von Fll. 432.
 Gerland (E.), Elektrotechnik 432.

Salvadori (R.) u. Speroni (C.), Steinbruch, der zur Zementbereitung dient 432.
 Hazewinkel (J. J.), Brixbest. von Zuckersäften 432.
 Szilárd (B.), Entwicklung bei Tageslicht 433.
 Kissling (R.), Erdölindustrie 433.
 Berninger (A.) u. Schuster (R.), Kohlenfaden- und Osmiumlampen 433.
 Nierenstein (M.), Chemosmus der Lederbildung 433.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Dianthrachinonnyl und Derivaten 434*.
 Kalle & Co., Darst. von Thionsphthenderivaten 434*.

Chemische Fabrik von Heyden, Darst. von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid 434*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von 4-Antipyrilidimethylamin 435*.

Kalle & Co., Darst. von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren 435*.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Extraktion aromatischer Amino-verb., aus eisen- und eisenoxydhalt. Reduktionsmassen mit geeigneten Lösungsmitteln 436*.

Bibliographie 436.

Namenregister.

- | | | | |
|-------------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------|
| Achelis, F. 420. | Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer 436. | Haber, F. 378. | Marino, L. 375. 425. |
| Acree, S. F. 429. | | Hamonet, J. 385. | Marah, J. E. 406. |
| Agostinelli, C. 392. | | Hazewinkel, J. J. 432. | Martel, H. 423. |
| Albahary, J. M. 427. | Chemische Fabrik von Heyden 434. | Henry, L. 387. | Martinand, V. 417. |
| Arons, L. 370. | Chikashigé, M. 380. | Hinard, G. 431. | Mascarelli, L. 392. 426. |
| Ascoli, U. 392. | Ciamicián, G. 386. | Hinrichs, G. D. 370. | Mazzucchelli, A. 425. |
| Austin, T. J. 369. | Ciusa, R. 392. 406. | Hoffmann, R. 421. | Mellor, J. W. 369. |
| Badische Anilin- & Soda-Fabrik 434. | Cohn, P. 398. | v. Hohorst, C. 400. | Mendel, L. B. 420. |
| Baudisch, O. 413. | Colson, A. 376. | Jensen, Ch. 402. | Meenil 423. |
| Bechhold, H. 422. | Cram, M. P. 393. | de Jersey Fleming Struthers, R. 406. | Micheels, H. 417. |
| Bellier, J. 430. | Delacre, M. 386. | Jolles, A. 415. | Mitchell, Ph. H. 418. |
| Bellucci, I. 378. 379. | Dennstedt, M. 428. | Junitzki, N. 422. | Moore, Ch. W. 393. |
| Benedict, F. G. 412. | Drapier, M. 383. | Kalle & Co. 434. 435. | Morse, H. N. 391. |
| Benedict, St. R. 429. | Dukelski, M. 373. | Kann, K. 398. | Naumann, P. 432. |
| Bernbach, P. 418. | Duval, H. 406. | Kayser, H. 371. | Nicolle 423. |
| Berninger, A. 433. | Ehrlich, F. 388. | Kissling, R. 433. | Nierenstein, M. 433. |
| Bernoulli, W. 397. | Ellis, H. R. 385. | Koch, W. 415. | von Oefele, F. 431. |
| Betti, M. 409. | Fabry, Ch. 378. | Kremann, R. 388. | Orlow, N. 375. |
| de Béville, H. 406. | Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 435. | Küttner, S. 431. | Osborne, Th. B. 412. |
| Blanchi, G. 425. | | Kutscher, F. 420. | Osterberg, E. 419. |
| Blasi, A. 426. | Fichter, F. 397. | Lespieau 385. | Palazzo, F. C. 392. |
| Bloxam, W. P. 410. | Folin, O. 431. | Levi, L. E. 432. | Pélabon, H. 379. |
| Bodroux, F. 387. | Fouard, E. 391. | Lays, A. 387. | Perkin, A. G. 410. |
| Bohrisch, P. 428. | Fournneau, E. 404. | Liebermann, H. 420. | Pffüger, E. 423. |
| Bondi, S. 403. | Frary, F. C. 425. | Liesegang, R. E. 415. | Piettre, M. 419. |
| Bradley, H. C. 418. | Frazer, J. C. W. 391. | LiFoKi 371. | Plohn, R. 398. |
| Breinl, F. 413. | Fries, K. 398. | Lippich, F. 419. | Poisat, L. 370. |
| Briot, A. 416. | Gain, G. 381. | Loeb, J. 420. | Puxeddu, E. 403. |
| de Broglie, M. 371. | Gerland, E. 432. | Lohmann, A. 418. | Ramsay, W. 373. |
| Bucherer, H. Th. 407. | Glassmann, B. 375. | Lüppo-Cramer 413. | Räy, P. Ch. 381. |
| Buchner, E. 421. 422. | Goldschmidt, M. 387. | Luther, R. 376. | Reychler, A. 410. |
| Buisson, H. 378. | Goris 417. | Maccioni, E. 403. | Richardson, A. 374. |
| Busch, M. 412. | Gottlieb, R. 421. | Mc Lauchlan, W. H. 427. | Riesenfeld, E. H. 370. |
| Carapelle, E. 392. | Gray, R. W. 372. | Maitland, W. 378. | Rimini, E. 373. |
| Carletti, O. 427. | Guertler, W. 383. | Malagnini, G. 373. | Robertson, T. B. 412. |
| Carnevali, F. 378. | Guillemard, H. 392. | Marchionneschi, M. 411. | Roemer, H. 424. |
| Castoro, N. 380. | Guyot, A. 406. | | Rogers, F. M. 391. |
| Cecchetti, C. 378. | | | Rubegni, S. 379. |
| | | | Rutter, Th. F. 376. |

Salvadori, R. 432.
 Sand, H. J. S. 425.
 Scharschmidt, A. 382.
 Schloemann, E. 371.
 Schreyer, Fr. 411.
 Schulze, E. 416.
 Schuster, R. 433.
 Seyde, F. 407.
 Seyewetz, A. 370.
 Sidersky, D. 369.
 Siedentopf, H. 370.

Silber, P. 386.
 Sjollem, B. 424.
 Skrabal, A. 372.
 Sommerfeldt, E. 370.
 Speroni, C. 432.
 Stähler, A. 426.
 Stangassinger, R. 421.
 Störba, J. 373.
 Stendel, H. 413.
 Stutzer, A. 424.
 Svedberg T. 372.

Szálárd, B. 433.
 Taboury, F. 387.
 Tamburello, A. 392.
 Taylor, A. E. 412.
 Thiel, A. 379.
 Tingle, J. B. 393.
 Tissot, J. 421.
 Underhill, F. P. 420.
 Vigouroux, E. 381.
 Vila, A. 419.

Weiss, F. 421.
 Werner, A. 381.
 Willstätter, R. 393.
 Willmer, E. G. 432.
 Wimmer, G. 424.
 Windelschmidt, A. 379.
 Wohlers, H. E. 370.
 Wolf, C. G. L. 419.
 Wolff, J. 416.
 Wologdin 369.
 Zincke, Th. 400. 411.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

18. Juli 1907.

- 5d. L. 20448. Kalisalzendungen, Verfahren zur Beseitigung der — durch Behandlung mit Kalk und Verwendung zum Bergeversatz. Dr. Hermann Laufer, Wittmar. 28/12. 1904.
- 12a. S. 20787. Flüssigkeiten, Verfahren zur Konzentrierung wässriger —. Dr. Paul Spieß u. Dr. Alfred Chatelan, Leipzig-Plagwitz. 28/2. 1906.
- 12i. G. 28274. Aluminatsilicate oder künstliche Zeolithe, Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen —; Zus. z. Pat. 186690. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 8/7. 1906.
- 18b. M. 26762. Flusseisen und Flussstahl, Verfahren zur Herstellung von —. Société de Moya & Cie. Paris. 14/1. 1906.
- 23e. S. 23262. Seife, Verfahren zur Herstellung flüssiger, aktiver Schwefel enthaltender —. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 24/8. 1906.
- 42i. K. 22241. Temperatur, Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der — glühender Körper mit Auslösung der von den glühenden Körpern ausgehenden Lichtstrahlung durch Vorschaltung lichtabsorbierender Mittel. Rudgeworth Limited, Coventry, Engl., und John Veron Pugh and Henry Leonard Heathcote, Erdington b. Birmingham. 1/2. 1906.
- 42i. W. 26984. Gase, Vorrichtung zur Abführung von — aus Gasuntersuchungsapparaten. Johann Weber, Darmstadt. 10/1. 1907.
- 75c. L. 23382. Metallüberzug, Verfahren, nicht metallische Körper ohne Anwendung eines von außen zugeführten elektrischen Stromes mit einem aus Zinn, Zink und Quecksilber bestehenden — in der Weise zu versehen, daß Zinnpulver auf die klebrig gemachte Oberfläche aufgetragen wird. Fritz Langer, Duisburg-Meiderich. 27/10. 1906.
- 85b. St. 11644 u. St. 11646. Chemikalienzusatz, Vorrichtung zur selbsttätigen Feststellung und Regulierung des —; Zus. z. Ann. St. 11412. L. & C. Steinmüller, Gummersbach, Rheinland. 18/9. 1906 u. 19/9. 1906.

22. Juli 1907.

- 12e. V. 6416. Füllkörper, Kugelförmiger — für Reaktionsröhren und dergl. Vereinigte Dampfkraftwerke u. Industrie-Aktiengesellschaft, Berlin. 12/2. 1906.

Klasse:

- 12p. K. 84818. Casein, Verfahren zur Darstellung einer Arsen, Eisen und Phosphor enthaltenden Verbindung aus —. Knoll & Co., Chem. Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/8. 1907.
- 22a. A. 18600. Disazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung roter — aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/11. 1906.
- 22a. U. 2995. Monoazofarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines für die Farblackbereitung besonders geeigneten roten —. Wülfig, Dahl & Co., A.-G., Barmen. 17/11. 1906.
- 22b. B. 44504. Farbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2/11. 1906.
- 22e. G. 24440, G. 24441 u. G. 24444. Küpenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Ann. G. 28771. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 26/2. 1907.
- 23e. K. 82596. Dichloräthindioxyd-derivate, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 2/8. 1906.
- 22f. Sch. 26906. Farbstoffe, Verfahren zur Darstellung von — roter, orangener oder violetter Nuancen aus Eisenoxydulsäuren. Scherfenberg & Prager, Berlin. 9/1. 1907.
- 22f. U. 2975. Azofarblacke, Verfahren zur Darstellung von —. Wülfig, Dahl & Co., A.-G., Barmen. 12/10. 1906.
- 22f. U. 2999. Farblacke, Verfahren zur Darstellung von — aus Azofarbstoffen, welche Sulfogruppen enthalten. Wülfig, Dahl & Co., A.-G., Barmen. 2/11. 1906.
- 42i. G. 24428. Flüssigkeitsgemisch. Verfahren zur Feststellung der jeweiligen Zusammensetzung eines stehenden —. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, A.-G., Filiale München, München. 23/2. 1907.
- 42i. J. 9708. Gasstrom, Verfahren zum ununterbrochenen Analysieren eines — durch Absorption und Messung der Druckabnahme. The Jones-Julia Manufacturing Co., New York. 4/2. 1907.
- 42i. R. 24184. Quecksilberluftpumpe, Schwingende —; Zus. z. Pat. 179774. Dr. Ulrich von Reden, Franzburg b. Gehrden b. Hannover. 15/3. 1907.
- 80b. G. 22858. Kalksandsteine, Verfahren zur Herstellung von —. Alexander Gordon, Weiser, V. St. A. 4/4. 1906.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyl & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1**
(Fernsprecher Amt VI 2819)
und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels **Untersuchungen über Schiessbaumwolle.** (Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London
in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,
Chemiker am Militärversuchsamte.

Zweite Abteilung:

Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav.

===== Preis 4 Mark. =====

Früher erschien von demselben Werke:

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav.

===== Preis 2 Mark. =====

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft.

Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grosbetrieb, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Felle. Preis 2 Mark.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 5.

31. Juli.

Apparate.

D. Sidersky, Eichung von Pyknometern. Da Pyknometer selten genau geeicht sind, und außerdem solche mit eingelebenem Glasstöpsel mit der Zeit eine geringe Verminderung ihres Volumens erleiden, ist es nötig, sie häufig nachzuprüfen. Um die hierbei nötigen Rechnungen zu vereinfachen, gibt Verfasser eine Tabelle an, die das Volumen von 1 kg destilliertem Wasser in ccm, sowie das Gewicht von 1 l destilliertem W. bei verschiedenen Temperaturen, gewogen in Luft mit Gewichten aus Cu, enthält; außerdem bringt die Tabelle noch Werte für die Korrektur des Volumens, die durch die kubische Ausdehnung des Glases bedingt wird, indes in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 228 bis 230. 15/6.)
RÜHLE.

Neues Schmelzpunktbestimmungsthermometer. Um das Quecksilbergefaß des Thermometers herum ist ringförmig ein Napf angeschmolzen. Dieser trägt bis zu 5 der Schmelzpunktbestimmungsröhrchen. Am Boden des Ringnapfes befinden sich mehrere Löcher, um ein schnelles Eintreten der Temperierflüssigkeit zu ermöglichen, ohne daß sich Luftblasen festsetzen, und um ein leichtes Entleeren und Reinigen des Ringnapfes zu ermöglichen. Hergestellt von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 31. 571. 5/6.)
BLOCH.

T. J. Austin u. J. W. Mellor, Einwirkung der Hitze auf Quarz- und Magnesiapyrometerröhren. Die Vff. haben die Veränderungen von Quarz und unglasierter Magnesia durch Hitze mikroskopisch untersucht u. finden, daß Magnesia im Gegensatz zu Quarz ganz unverändert bleibt und demnach das beste Material für Pyrometerröhren ist, vorausgesetzt, daß es genügend undurchlässig für solche Gase ist, welche die Pyrometerdrähte angreifen. Magnesia, welche durch Glasur undurchlässiger gemacht ist, erscheint dagegen nicht geeignet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 380. 30/4. [5/4.*])
POSNER.

Wologdin, Ein registrierendes Pyrometer mit feststehender photographischer Platte. Die Enden eines LE CHATELIERschen Thermoelements sind an ein Galvanometer angeschlossen, das sich, ebenso wie ein durch ein Uhrwerk gleichmäßig um seine horizontale Achse gedrehter Spiegel, in einem Dunkelsimmer befindet. In das Dunkelsimmer wird von außen durch eine Linse ein Lichtbündel auf den rotierenden Spiegel geworfen. Dieses wird auf das Galvanometerspiegelchen und von diesem auf eine feststehende photographische Platte reflektiert. Würde der rotierende Spiegel einen Augenblick ruhen, so würde Änderung der Temperatur des Thermoelements eine Drehung des Galvanometerspiegelchens, daher eine horizontale Gerade auf der photographischen Platte ergeben. Da aber der Spiegel gleichförmig um seine horizontale Achse, also vertikal bewegt wird, resultiert auf der photographischen Platte eine Kurve, die die Änderungen der Temperatur mit der

Zeit zu verfolgen erlaubt. Dieses selbstregistrierende Pyrometer ist namentlich zur Aufnahme von Schmelz- und Erstarrungskurven verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1212—13. 3/6*)
BRILL.

H. Siedentopf und E. Sommerfeldt, *Über die Anfertigung kinematographischer Mikrophographien der Krystallisationserscheinungen*. Die Vff. haben veränderliche mikroskopische Objekte, z. B. die scheinbar lebenden Krystalle nach LEHMANN mit dem Kinematographen photographiert. Der App. ist so eingerichtet, daß während der Aufnahme eine subjektive Beobachtung möglich ist, damit der Anfang- und Endpunkt der Aufnahme willkürlich bestimmt werden und Vergeudung von Material verhütet werden kann. Die von SIEDENTOPF schon früher beschriebene Heizvorrichtung ermöglicht es, alle beliebigen Temperaturintervalle für die Aufnahme zu wählen. Das Verfahren dürfte besonders zur Unters. von Krystallisationsvorgängen, wie für biologische Prozesse Anwendung finden. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 325 bis 326. 14/6. [27/5.]
SACKUR.

Leo Arons, *Eine Amalgamlampe mit reichem Linienspektrum*. Auf Veranlassung des Vf. hat Dr. KÜCH im Laboratorium von HERAEUS eine Quarzlampe hergestellt, die an Stelle des Quecksilbers das Amalgam von der Formel Hg,PbBi enthält. Bei niedriger Belastung zeigt das Spektrum nur die Hg-Linien. Bei den hohen Belastungen dagegen, die nur die Quarzlampen vertragen, erscheinen auch die Spektren des Pb und Bi mit großer Intensität. Beim Zusatz von Zn und Cd zum Amalgam treten auch die entsprechenden Spektren dieser Metalle auf. Ob sich die Lampe zu technischen Zwecken eignen wird, ist noch unbestimmt, doch kann sie zu vielen wissenschaftlichen Unters. zweckmäßig verwendet werden, da sie stundenlang ohne Regulierung brennt. (Ann. der Physik [4] 23. 176—77. 28/5. [25/2.] Berlin.)
SACKUR.

E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers, *Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises mit Hilfe eines neuen Spektralbrenners und seine Verwendung als monochromatische Lichtquelle*. Der schon früher beschriebene Spektralbrenner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2628; C. 1906. II. 1358) wird so verbessert, daß er ohne Demontierung nachgefüllt u. daher zu Dauerversuchen benutzt werden kann. Dies ermöglicht auch seine Anwendung als monochromatische Lichtquelle für polarimetrische und refraktometrische Messungen. Die Empfindlichkeit des App. ist etwas größer als die des BECKMANNschen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 5. 194—98. Juni [12/4.])
SACKUR.

A. Seyewetz u. L. Poizat, *Ununterbrochen arbeitender Apparat für die Darstellung von in der organischen Analyse verwendbarem Sauerstoff*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 501—3. 5/5. — C. 1907. I. 922.)
DÜSTERREHN.

Gustave D. Hinrichs, *Kontinuierlich wirkender, unter konstantem Druck stehender Apparat zur Darstellung von Sauerstoff bei den Vorlesungen und für die Analyse*. (Vgl. SEYEWETZ u. POIZAT, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 86; C. 1907. I. 922 u. vorst. Ref.) Vf. verwendet seit Jahren für den genannten Zweck einen KIPFschen App., der mit großen Stücken von gewaschenem Pyrolusit und 20—30% ig. H₂O₂, welches vorher unter starkem Kühlen mit $\frac{1}{11}$ seines Volumens konz. H₂SO₄ gemischt worden ist, beschickt wird. Der Pyrolusit muß stets im Überschuß vorhanden sein und die mittlere Kugel nahezu vollständig füllen. 2 l Reagens von 25% liefern 1 hl O. — Um nach beendigtem Vers. den Druck im App. aufzuheben, fährt man wie folgt. Man befestigt einen Kautschukschlauch mit Hilfe eines kurzen

Glasrohres und eines Stopfens in dem Tubus der unteren Kugel; der Schlauch wird durch einen Kupferdraht in der Nähe des Halses der unteren Kugel festgehalten und in die Trichterröhre des oberen Gefäßes bis zur Einschnürungsstelle der unteren Kugel geführt. Um nun den App. zu entleeren, nimmt man den Schlauch aus dem oberen Gefäß heraus und hängt ihn in den Hals der zur Aufnahme des Reagenses bestimmten Flasche; der Schlauch wirkt wie ein Heber. Sobald die Fl. bis zum Tubus der unteren Kugel gefallen ist, bringt man den Schlauch wieder an seinen oben näher bezeichneten Platz zurück. Soll der App. gebraucht werden, so gießt man das Reagens in das obere Gefäß zurück, ohne den Schlauch von seinem Platze zu entfernen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1213—14. [3/6*.] DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eduard Schloemann, *Zur Kenntnis des latenten Bildes*. Es ist eine seit langem strittige Frage, ob die die Platte umgebende Gasatmosphäre einen Einfluß auf das Entstehen des latenten Bildes hat. Zur experimentellen Entscheidung wurden eine Reihe Aufnahmen in einer „Gaskassette“ mittels des SCHEINERschen Sensitometers bei Ggw. von reinem O₂, Luft und N₂ gemacht und die gleich belichteten Platten auch gleich entwickelt. Weder bei der chemischen, noch bei der physikalischen Entwicklung konnte irgend ein Einfluß des Gases auf den Schwellenwert konstatiert werden, mögen die Platten in trockenem oder feuchtem Zustande belichtet werden. Stickstoff, der aus Ammoniumnitrit dargestellt wird, ruft allerdings ein Schleiern hervor, doch beruht dies auf der Anwesenheit geringer Spuren von Stickstoffoxyden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 183—87. Juni. [12/2.] Marburg. Phys. Inst.) SACKUR.

Maurice de Broglie, *Über eine neue Eigenschaft der Flammengase*. In Fortsetzung der Unterss. über die B. von Elektrizitätszentren geringer Beweglichkeit in Gasen (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563; C. 1907. I. 1169) wird in Flammengasen die Gegenwart elektrisch neutraler Zentren beobachtet, die sich unter dem Einfluß von Radium- oder von Röntgenstrahlen zu laden und in geladene Zentren geringer Beweglichkeit umzuwandeln scheinen. Diese neutralen Zentren werden durch Baumwollfilter zurückgehalten, durch Erhitzen zerstört. Gase, die solche neutrale Zentren enthalten, werden durch verd. Salzsäure viel stärker ionisiert als andere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1153. 27/5*.) BRILL.

H. Kayser, *Zu den Hypothesen über die Emissionssentren der Serienspektren*. LENARD glaubt gefunden zu haben, daß die Emissionssentren der Serien in den Spektren der Alkalien im Bogen und in der Flamme räumlich getrennt sind. (Ann. der Physik [4] 17. 197; C. 1905. II. 440.) Zur Prüfung dieser Ansicht wurden im Laboratorium des Vf. Verss. von Li Fo Ki angestellt. In einen Kohlebogen wurde Na-Salz gebracht und der Bogen mittels eines sehr lichtstarken Spektrographen photographiert. Eine Exposition von nur 0,01 Sekunden genügte, um ein ausexponiertes Spektrum zu geben. Es ergab sich zwar, daß die Bilder der Hauptserie größer waren als die der Nebenserie, doch lassen sich diese Unterschiede durch Intensitätsdifferenzen erklären. Im Gegensatz zu LENARD ist durch die Photographie bewiesen, daß jeder Teil der Flamme alle Linien emittiert, aber je nach der Temperatur und Dampfdichte mit von innen nach außen abnehmender Intensität. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 181—83. Juni. [10/5.] Bonn.) SACKUR.

The Svedberg, Über die Bedeutung der Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen für die Beurteilung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Es ist schon mehrfach hervorgehoben worden, daß die BROWNSCHE Bewegung dem 2. Hauptsatz widerspricht. Zur Erläuterung dieses Gedankens gibt der Vf. 2 Modelle an, deren Ausführung den Transport von Wärme von tieferer auf höhere Temperatur bewerkstelligen würde. Als Voraussetzung dienen die Erfahrungstatsachen, daß die BROWNSCHE Bewegung zeitlich unverändert bleibt, daß die Teilchen freie elektrische Ladung tragen, und daß kleine Teilchen größere in gleichem Sinne geladene Massen in Bewegung setzen können. Dann folgt, daß derartige Systeme elektrische Wellen in die Umgebung aussenden müssen, durch deren Absorption Wärme erzeugt wird. Die entsprechende Wärmemenge muß nach dem ersten Hauptsatz innerhalb der kolloidalen Lag. verbraucht werden und deren Abkühlung hervorrufen. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 451—68. 11/6. [März.] Upsala. Chem. Lab. Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Robert Whytlaw Gray, Die Dichte des Chlorwasserstoffs. (Vgl. GUYE, TER-GAZARIAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1233; C. 1907. I. 690.) Der mittlere Wert des Gewichts 1 l HCl bei 0° u. 760 mm, berechnet für den 45. Breitengrad, wurde zu 1,6397 g gefunden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 119. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Anton Skrabal, Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypojodite und Hypobromite in stark alkalischer Lösung. Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht der Ansichten über die Rkk., die durch Einw. der Halogene, insbesondere des Cl auf alkal. Lagg. vor sich gehen, und berichtet sodann über eigene Verss. und sein Bemühen, sämtliche bei den Rkk. der Halogene u. Hypohalogenite zu beobachtenden Erscheinungen und Tatsachen einheitlich darzustellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgendermaßen zusammenzufassen. Die Jodatbildung aus Hypojodid in alkal. Lag. verläuft quantitativ über Jod, und dieses reagiert mit dem in der Lag. im Überschuß vorhandenen Hypojodit unter B. von Na_2O , bzw. H_2O „untertrijodige S.“ analog der Trijodwasserstoffsäure HJ, und verhält sich demgemäß wie freies J. Für die B. des Jodats ist die Zerfallsgeschwindigkeit der S. in Jodit und Jodat geschwindigkeitsbestimmend. In Übereinstimmung mit E. L. C. FORSTER wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung der zweiten Potenz der Hypojodid- u. der ersten Potenz der Jodidkonzentration direkt und der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration indirekt proportional ist. Die Rk. der Hypojodite bei kleiner Jodionkonzentration und die Hypobromite in in alkal. Lag. verläuft ebenfalls nach der zweiten Ordnung. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der OH' - u. J-Konzentration ist unregelmäßig. Die Halogenatbildung scheint in diesen Fällen gleichzeitig teilweise nach der monomolekularen Rk., teilweise über Halogen (Hypotrihalogenit) zu erfolgen. Die Geschwindigkeiten der Hypotrihalogenit-Rkk. nehmen zu von Cl über Br zu J und verhalten sich, soweit ein Vergleich zulässig ist, wie $1:3 \cdot 10^4:3 \cdot 10^6$. Auf Grund der beobachteten Erscheinungen stellt Vf. ein einheitliches Rk.-Schema auf, das alle Tatsachen einheitlich zusammenzufassen erlaubt, wie den Umstand, daß die Rk. der Hypohalogenite bald nach der ersten, bald nach der zweiten verläuft. Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Natur der Zwischenprodd., Beschleunigung der Halogenatbildung in stark alkal. Lag. durch die Halogenide, Geschwindigkeitszunahme der Rk. der Hypohalogenite, namentlich der Hypobromite bei sehr großer Hydroxyl-

ionenkonzentration, Anfangsbeschleunigung der Halogenatbildung in frisch bereiteten Halogenlauge, die auch dann zu beobachten ist, wenn die Konzentration der Halogenite während des Rk.-Verlaufes als konstant anzusehen ist. Das Rk.-Schema ist auf der Voraussetzung aufgebaut, daß bei der Entstehung und beim Zerfall der Hypohalogenite primär Halogenkationen gebildet werden, eine allerdings vom Vf. begründete, aber doch hypothetische Annahme, die ersetzt werden kann durch die hypothesenfreie Bezeichnung Hypohalogenit „im Entstehungszustande“ und „im „Verschwindungszustande“. Das im Original aufgestellte Schema trägt auch der Tatsache Rechnung, daß bei langsamen Rkk. die B. der beständigeren Prodd. vorherrscht, und daß, je größer die Rk.-Geschwindigkeit ist, desto leichter die nächstliegende Rk.-Stufe erreicht wird, und daß von da ab der weitere Verlauf der Rk. unter B. der beständigeren Rk.-Prodd. eine Hemmung erfährt. Durch die Rk.-Formulierung werden endlich die Rkk. der Halogene u. Hypohalogenite aus der Elektroaffinität der Halogene in einen Zusammenhang gebracht. (Monatshefte f. Chemie 28. 319—82. 11/5. [24/1.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie.) MEUSSER.

R. Rimini und G. Malagnini, Über einige Seleniate. Den früheren Angaben (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 561; C. 1907. I. 86) ist hinzuzufügen: Die Lag. des *Hydrasinseleniats* gibt, wie mit der Kupferseleniatlag., auch ebenso mit einer *Zinkseleniatlag.* das Doppelsalz $(N_3H_2)_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4$, weiße M., beim Erhitzen auf dem Metallblech rötliche Dämpfe ausstoßend, ohne beim Stoß zu explodieren, in W. löslicher als das früher (l. c.) beschriebene Cu-Salz. Anscheinend existiert auch noch ein entsprechendes, allerdings sehr unbeständiges Tellurdoppelsalz. (Gaz. chim. ital. 37. I. 261—66. 30/3. [Febr.] Rom.) ROTH-Cöthen.

William Ramsay, Über das Selenhexafluorid. Vf. tritt der von LEBEAU (S. 205) geäußerten Vermutung entgegen, wonach das von PRIDEAUX dargestellte gasförmige Prod. nur ein Selenoxyfluorid gewesen sein könne. Vf. hat die Best. der D. des Gases selbst ausgeführt und den mit der Formel eines Selenhexafluorids, SeF_6 , übereinstimmenden Wert 97,23 (Theorie für $SeOF$: 85,5, für SeO_2F_2 : 74,5) gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1196. [3/6*].) DÜSTERBEHN.

M. Dukelski, Über Borate. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 38; C. 1906. II. 1036.) *Lithiumborate* bei 30°. Beim Studium des Gleichgewichts ergab sich die Existenz der Verbb. Li_{1-1-10} u. Li_{1-4-10} , sowie eines anscheinend amorphen, kolloidale Lag. gebenden Biborats (vgl. Figur und Tabelle des Originals). Der Wassergehalt des letzteren (gefunden 3,1—4,2 H_2O) konnte nicht genau festgestellt werden. Es besteht eine große Neigung zur B. stark übersättigter Lagg., und die Durchführung der „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS gelang nicht immer. Das Pentaborat kann nicht aus W. umkrystallisiert werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 45—49. 28/5. [21/3.] Kiew. Polytechnikum, Phys.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Johann Störba, Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen. Vf. wollte ermitteln, wie sich *Salze der Alkalimetalle* in möglichst reinem Zustande unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen verhalten. Besonders gereinigtes *Natriumchlorid* wurde jedesmal einige Sekunden der Strahlenwirkung ausgesetzt u. nachher 5 Min. gewartet, um den thermischen Effekt auszuschalten. Das Salz zeigte sofort rein weiße Phosphoreszenz, wobei das Vakuum schlechter, das Salz ockerbraun wurde. Mit zunehmender Färbungsintensität wurde die Phosphoreszenz schwächer. Nach zweitägiger Behandlung färbte sich das am meisten bestrahlte Salz schwarzblau, u. gleichzeitig trat blaue Phosphoreszenz ein. Die am intensivsten gefärbten Kryställchen wurden ziemlich heftig von der Kathode angezogen. Bei deren Berührung

leuchteten sie hell auf und verschlechterten das Vakuum. Braungefärbtes u. blaugefärbtes Salz zeigten mit dem Verfahren EMICHs (Monatshefte f. Chemie 23. 670; C. 1901. II. 1092) deutliche alkal. Rk. Die schwarzen Partikelchen von der Aluminiumkathode zeigten sich äußerst hygroskopisch, griffen Al an, reagierten stark alkal. Eine Pastille von NaCl zeigte analoges Verhalten. Eine dünne, auf Glimmer ausgebreitete NaCl-Schicht war nach 5-tägiger Bestrahlung fast schwarz, enthielt aber noch Cl. Am bräunlichgelben NaCl konnte sowohl Thermo- als Lyoluminescenz beobachtet werden. Auf einer im Kathodenrohr angeordneten Hg-Fläche bildete sich ein HgCl-Nd. Das belichtete Salz ergab deutlich alkal. Rk., jedoch nicht in verd., wss. Lag., weil nach WIEDEMANN und SCHMIDT auf 1 ccm nur 0,002 mg umgewandelt worden sind. Vf. hat weiter natürliches blaugefärbtes und farbloses NaCl untersucht u. alkal. Rk. nicht festgestellt. Bei gasanalytischen Verss. wurde jedoch gefunden, daß das farblose Salz mit W. weniger H₂ entwickelte als das gefärbte. — Künstlich braun gefärbtes Salz erwies sich als lichtempfindlich (vgl. WÖHLER und KABARNOWSKI, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 353; C. 1906. I. 13). Je intensiver das Licht u. je stärker die braune Färbung war, desto schneller erschienen die Farbänderungen. Die durch Licht verursachte Umwandlung ist nicht reversibel. Wurde durch Erwärmung auf 100° im Dunkeln die braune Farbe in Rosa umgewandelt, so ging diese wieder zurück. Im diffusen Lichte tritt beim Erwärmen die amethystviolette Färbung bald auf. In einer Platinschale nimmt der Krystall bei längerem, vorsichtigem Erwärmen die Farbe einer schwachen KMnO₄-Lsg. an, die beim Abkühlen beständig ist.

NaNO₃ aus NaCl u. HNO₃ zeigte bei Bestrahlung durch 10" eine sehr eigentümliche Bewegung, die gegen die Kathode gerichtet war und bald aufhörte. Die Krystalle verloren oberflächlich ihre Transparenz, waren hygroskopisch, reagierten alkal. und ließen salpetrige S. erkennen. Bei einem anderen Vers. ließ sich erst nach längerer, vorsichtiger Behandlung eine braune Nachfarbe erhalten. Durch weitere vorsichtige Behandlung färbten sich die bräunlichgelben Partien indigoblau, phosphoreszierten gelblichgrün, zeigten Nachleuchten und wandelten die indigblaue Nachfarbe in Schwarz um. Die schwarzen Körnchen wurden von der Kathode angesogen.

Na₂SO₄ aus reinem NaCl + H₂SO₄ zeigte nach mehrfacher Bestrahlung hellblaue Phosphorescenz u. wurde später indigoblau. Die Nachfarbe der Kryställchen war rötlichviolett. Das Salz reagierte dann alkal. und löste sich in W. unter Gasentw. Beim Erhitzen verblaßte die Farbe. Geschmolzenes oder sehr stark erhitztes Na₂SO₄ zeigte erst nach mehrfacher Bestrahlung Phosphorescenz.

KCl aus KClO₄ zeigte sofort bei der Bestrahlung Phosphorescenz. Die Nachfarbe ist rotviolett. Die am meisten den Strahlen ausgesetzten Körner färbten sich vorübergehend weiß, dann von neuem rötlichviolett. Alkal. Rk. konnte sicher nachgewiesen werden.

KClO₄ zeigte in seinen Krystallen sofort blaßgrüne Phosphorescenz u. schwach gelbbraune Nachfarbe, war dann hygroskopisch, fast neutral, gab in W. Cl-Rk. mit verd. H₂SO₄ und KJ-Stärkelsg., ebenso mit J₂Cd-Stärkelsg. deutliche Bläuung. Bei weiterer Strahlungswirkung trat Indigoblau und solche Phosphorescenz auf, dann wurden diese Teile schwarzblau.

Es geht aus den Ergebnissen hervor, daß alle untersuchten Verbb. chemisch verändert werden. Die Blaufärbung ist wahrscheinlich dem metallischen Na zuzuschreiben. (Monatshefte f. Chemie 23. 397—409. 11/5. [14/2.] Prag.) MEUSSER.

Arthur Richardson, *Die Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Chlornasser.* CaCO₃ wird durch k. Cl-Wasser nach der Gleichung von WILLIAMSON:



zers. bis 1 Tl. CaCO_3 in 30 Tln. W. gel. ist. Weiterhin entstehen CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ neben HClO , bis 40–50% CaCl_2 erreicht sind; über diesen Punkt hinaus ist CaCO_3 unl. in Cl-Wasser. Kocht man Cl-Wasser mit suspendiertem CaCO_3 , so entwickelt sich O unter B. von CaCl_2 u. $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 118–19. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

H. Orlow, Über die Verarbeitung der Monasirückstände auf grünes Neodymchromat und auf reine Cersalse. Nach Abscheidung des Cers aus einem rohen Gemenge von Ceriterden (Nebenprod. bei der Thoriumgewinnung) erhält man aus der Lsg. der übrigen Erden mit K_2CrO_4 gelbe oder bräunlichgelbe Ndd. von $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3$ u. $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$. Beim Erhitzen derselben auf beginnende Rotglut entstehen grüne oder gelblichgrüne Verbb. (in SS. mit orangeroter Farbe l., in W. und Ölen unl. und ziemlich feuerbeständig. Reines (hierzu sind die Oxalate aus h. HNO_3 umzukrystallisieren) Neodymchromat ist moosgrün. Sollen in der Färberei (Öl- oder Porzellanfarben) Verwendung finden.

Vf. ändert sein Verf. zur Darst. reiner Cersalse (Chem.-Ztg. 1906. 733; C. 1906. II. 1037) dahin ab, daß er zur Lsg. des *Cerioxalats* Natriumacetat statt Ammoniumoxalat anwendet; bei dieser Modifikation ist es möglich, fast alles Ce rein abzuscheiden und die Methode technisch zu verwerten. (Chem.-Ztg. 31. 562–63. 1/6. Staraja Russa.)

GRÖSCHUFF.

L. Marino, Eine rasche Methode, um direkt aus dem Cerdioxyd einige Cerosalse zu erhalten. Hydrochinon entzieht dem Cerdioxyd ein Atom O, wobei es selbst der Hauptsache nach in Chinhydron, zum kleineren Teil in Chinon übergeht, und *Ceroxyd* entsteht. Zur Darst. von *Cerosulfat* $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach diesem Verfahren werden gleiche Gewichtsmengen von CeO_2 und Hydrochinon mit mehr als der ber. Menge H_2SO_4 und destilliertem W. fast zum Kochen erhitzt und etwa 4–5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Kleine monokline Prismen, die im Aussehen den Angaben von KRAUS (Ztschr. f. Krystallogr. 34. 397; C. 1901. II. 15) entsprechen. Analog kann man aus 10 Teilen CeO_2 mit 7 Teilen Hydrochinon und konz. HCl das *Cerchlorid*, $2\text{CeCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, von LANGE (Journ. f. prakt. Ch. 82. 135) sowie von JOLIN (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 21. 533) beschrieben, gewinnen. — Diese Methode der Umwandlung von CeO_2 in z. B. Cerosulfat unter Anwendung von Hydrochinon bei Ggw. verd. H_2SO_4 wird man wohl zur Trennung des Cers von Thorium benutzen können, da das Thoriumdioxyd, wenn geglüht, in verdünnten SS. wl. ist. (Gaz. chim. ital. 37. I. 51–54. 12/2. 1907. [Aug. 1906.] Florenz. Chem. pharmaceut. Inst. des Ist. di Studi superiori.)

ROTH-Cöthen.

B. Glassmann, Zur Kenntnis der Chromate des Berylliums. Um zu entscheiden, ob sich das Be in seinen Chromaten denen des Al, die wenig konstant sind, oder denen des Mg, die wohlcharakterisierte Stoffe sind, nähert, stellte Vf. das neutrale und das basische Be-Chromat dar. — *Neutrales Be-Chromat*, $\text{BeCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dargestellt durch Neutralisieren einer konz., was. Chromsäurelsg. mittels BeCO_3 in der Wärme und Eindampfen. Rötlichgelbe, monokline Krystalle, die durch W. unter Abscheidung eines gelben, basischen Chromats völlig zers. werden. — *Basisches Be-Chromat*, $\text{BeCrO}_4 \cdot 6\text{Be}(\text{OH})_3$, entsteht aus dem neutralen durch Erhitzen mit W. nach der Gleichung:



oder durch Fällen einer BeSO_4 -Lsg. mit NH_4 -Chromat. Gelbes, in W. unl. Pulver, das auf Zusatz von überschüssiger Chromsäure wieder in Lsg. geht. — *Saure Be-Chromate* ließen sich nicht darstellen.

Das neutrale Chromat ist demnach dem $\text{MgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ völlig analog, das basische Chromat ist entgegen den Angaben ATTERBERGS (Jahresber. 1873. 258; LADENBURG, Handw. d. Chem. 3. 20) stabil und von konstanter Zus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2802—4. 8/6. [13/5.] Odessa. Privatlab.) HAHN.

Albert Colson, *Über die Isomerie der Chromsulfate und über den versteckten Zustand* (état dissimulé). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 438—46. 5/5. — C. 1906. I. 217. 994; 1907. I. 936. 1021. 1022. 1485.) SACKUR.

R. Luther und Th. F. Rutter, *Zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionsvorgänge. I. Reduktion der Chromsäure*. I. Einleitung. Bei zahlreichen Oxydationen mittels CrO_3 werden sog. „Aktivierungs-“ oder „Induktionserscheinungen“ (cf. LUTHER und SCHLOW, Ztschr. f. physik. Ch. 46. 777; C. 1904. I. 852) beobachtet. So hatten Vff. gleichzeitig mit MANCHOT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1352; C. 1906. I. 1645) gelegentlich einer Unters. der *katalytischen Eigenschaften der Vanadinsalze* gefunden, daß reduzierte Vanadinsäure, CrO_3 zu aktivieren imstande sind. Diese Erscheinung untersuchten Vff. auch quantitativ.

II. Experimenteller Teil. Vff. maßen zunächst bei 25° die *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff* durch Titration mit Thio-sulfat. Wie die Zahlen und Kurven des Originals zeigen, findet bei Ggw. von Vanadyl-, bezw. Vanadisals anfangs (während der Oxydation des Vanadinsalzes) rasche Jodausscheidung statt, bei Ggw. von Vanadinsäure dagegen nicht wesentlich. Durch Messung der *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Vanadinsäure und Jodwasserstoff* (Ggw. von Vanadisals veranlaßt keine Induktion) bei 25° fanden Vff. die empirische Formel $d\alpha/dt = k(I')(V^{++})(H^+)^{1/2}$, mit deren Hilfe sich berechnen läßt, daß bei der Reduktion des CrO_3 höchstens eine 1%ige Beschleunigung der Jodausscheidung durch Ggw. der Vanadinsäure stattfinden kann.

Aus besonderen Verss., bei denen zwecks vollständigerer „Ausnutzung“ des „Induktors“ (das Vanadinsalz) dieser zuletzt zugesetzt oder der „Aktor“ (CrO_3) zu einem Gemenge von „Acceptor“ (KJ) und Induktor hinzugefügt wurde, wurde der Betrag der „Induktion“ (Beschleunigung der Rk. durch das Vanadinsalz) berechnet, indem die Kurve des Reaktionsverlaufes nach Ablauf der Induktion rückwärts bis zum Zeitpunkt des Mischens extrapoliert wurde, ferner durch Division dieser Zahl mit der Konzentration des Induktors der „Induktionsfaktor“ (abgekürzt I. F.). Bei Ggw. von 4- und 3-wertigem V ist der I. F. konstant = 2 selbst bei großen Änderungen der Konzentrationen des Acceptors. Bei der Oxydation von 1 Äquivalent dieser V-Salze werden also 2 Äquivalente Jod durch induzierte Oxydation ausgeschieden. Bei Verwendung von Essigsäure und Ggw. von 3-wertigem V tritt dieselbe Induktion wie bei H_2SO_4 ein; dagegen ist die Induktion sehr klein in essigsaurem Lsg. mit einem Überschuß von Natriumacetat. Bei Anwendung von 2-wertigem V ist der I. F. stark von der relativen Konzentration des Acceptors abhängig, nähert sich indessen für große Überschüsse von KJ unzweifelhaft asymptotisch dem Werte 2.

Von MANCHOT (l. c.) ist der I. F. bei Verwendung von *Uranosulfat* als Induktor und KJ als Acceptor zu 0,5, bei dem Konzentrationsverhältnis 25 von Acceptor zu Induktor zu ca. 0,6 gefunden und angenommen worden, daß die größere Zahl durch das Hineinspielen der direkten Rk. zwischen CrO_3 und HJ zu erklären ist. Vff. finden bei dem Konzentrationsverhältnis 121 als I. F. sogar 0,74. — Noch nicht abgeschlossene Verss. mit *Chromosalen* gaben einen I. F. von nur etwa 0,07. — Bei *schwefliger Säure* als Induktor findet keine induzierte Jodausscheidung statt, offenbar weil die Rk. zwischen Jod und SO_2 viel zu rasch ist; in verd. Lsgg. reagiert Jod mit SO_2 rascher als mit CrO_3 . — Verss. mit *Bromkalium* als Acceptor

(Indicator: Gelbfärbung von Tetrachlorkohlenstoff) gaben bei Ggw. von Vanado-, Vanadi-, Vanadyl-, Ferro-, Titanosalsen, sowie Natriumformiat Br_2 -Ausscheidung, bei Ggw. von Sulfiten, Chromo- und Uranosalsen dagegen nicht. Der I. F. für Vanadisalze war etwa 0,5, für Vanadylsalze 0,7.

WEINLAND und FRIEDRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3784; C. 1906. I. 16) schreiben für die Darst. des *Pyridinsalzes der Chlorochromsäure*, $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{Cl}_4\text{OH}$, vor, die Lsg. von CrO_3 in rauchender HCl eine Zeitlang stehen zu lassen, ehe die Lsg. von Pyridinchlorid in rauchender HCl zugesetzt wird. Vff. finden, daß der Beginn der Ausscheidung des Pyridinsalzes in erster Linie von der seit dem Vermischen des CrO_3 und HCl verstrichenen Zeitdauer, weniger von der Zeit der Zugabe des Pyridinsalzes abhängt.

III. Theoretischer Teil. Nach der Systematik von LUTHER und SCHILOW (l. c.) kommen bei CrO_3 nur zwei Erklärungsmöglichkeiten in Frage: Die Induktionserscheinungen werden durch eine intermediäre Oxydationsstufe des Induktors [s. B. $\text{V}(\text{OH})_x$] oder durch eine des Aktors [s. B. $\text{Cr}(\text{OH})_x$] veranlaßt. Die intermediäre Oxydationsstufe (x) läßt sich aus der Gleichung $\text{I. F.} = \frac{x - \omega}{\omega - \alpha}$ im ersten,

$\text{I. F.} = \frac{x - \omega}{\alpha - x}$ im zweiten Fall berechnen (α = anfängliche, ω = schließliche

Oxydationsstufe des Induktors im ersten, des Aktors im zweiten Fall). Wenn Nebenrkk. stattfinden, ist der I. F. keine stöchiometrisch einfache Zahl. Besonders durch systematische Vergrößerung der relativen Acceptorkonzentration läßt sich ein maximaler I. F. ermitteln, der den Rechnungen zugrunde zu legen ist. Der erste Fall ist sehr wenig wahrscheinlich, da eine große Zahl intermediärer Superoxyde von ganz verschiedenem Oxydationsvermögen und zum Teil unwahrscheinlicher Zus. angenommen werden müßte. Für den zweiten Fall spricht, daß die Annahme der Zwischenstufen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_4$ ausreicht, daß sämtliche Induktoren, die bei HJ den I. F. 2 haben, auch bei HBr wirksam sind, daß Chromsalze eine wenn auch geringe Induktion hervorrufen, ferner die Existenz und die Eigenschaften des Superoxyds CrO_3 (MANCHOT und KRAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3512; C. 1906. II. 1709) und des WEINLAND-FRIEDRICHschen Pyridinsalzes.

Aus kinetischen Unterss. (DELURY, The Journ. of Physic. Chem. 7. 239; C. 1903. II. 181; SEUBERT und CARSTENS, Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 53; C. 1906. II. 1106) folgt, daß CrO_3 durch HJ jedenfalls nicht direkt zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sondern zunächst zu $\text{Cr}(\text{OH})_4$ und $\text{Cr}(\text{OH})_5$ reduziert wird. Aus den Induktionsverss. besonders mit Vanadosalsen (Ableitung muß im Original nachgesehen werden), ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Chromsäure in der Lsg. in folgenden Stufen reduziert wird:



während die Vanadosalze primär zu Vanadisalzen und dann zu Vanadinsäure oxydiert werden (ähnliches gilt für die Uranosalze). Die Zwischenstufen sind nicht etwa als Zustände, sondern als (wenn auch ephemere und labile) chemische Stoffe zu denken, da die Induktion nicht momentan abläuft, sondern sich Nachwrkgg. zeigen, die stark derart von der KJ-Konzentration abhängig sind, daß die Nachwrkg. um so kleiner ist, je größer der KJ-Gehalt.

Abgesehen von den Analogiebeziehungen des periodischen Systems, sprechen die stufenweise Reduktion der Chromsäure, die Existenz von Derivaten des 5-wertigen Cr, das Verhalten gegen SS , resp. KMnO_4 für die Sechswertigkeit des Cr in der Chromsäure. Die Konstitutionsformel von MANCHOT läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 1—30. 28/5. [22/3.] Leipsig. Physik.-chem. Inst. der Univ.)

GRÖSCHUFF.

F. Haber und W. Maitland, *Notis über die Potentiale des Eisens und die Passivität des Metalls*. FAUST hat für Eisen, das aus alkalischer Lsg. auf Pt niedergeschlagen war, gegen die Desinormalelektrode ein Potential von etwa $-1,13$ Volt angegeben (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 161; C. 1907. I. 1767). Dieser Wert ist etwa $0,5$ Volt unedler als das Luftpotential von massivem Fe in Alkali. Zur Erklärung kann nur angenommen werden, daß im letzteren Falle das Fe mit einer Oxydschicht bedeckt ist. Dementsprechend gelang es, das Luftpotential durch Kochen des Metalles mit konzentriertem Alkali (11-n. NaOH) auf $-1,3$ Volt herabzudrücken. Derselbe Potentialsturz tritt bei der entsprechenden Behandlung von Metall ein, das vorher durch anodische Polarisation passiviert worden war. Gleichzeitig konnte nach dem Kochen Eisenoxyd in der Lsg. nachgewiesen werden. Verdünntere Laugen, die ein geringeres Lösungsvermögen für Eisenoxyd haben, bringen das unedle Potential nur dann hervor, wenn das Metall durch Abschmirgeln oder kathodische Polarisation von der Oxydschicht befreit ist. Das schwammige Eisen ist leichter aktiv zu erhalten als das passive, weil seine Oberfläche größer ist und daher nicht schon durch geringe Oxydmengen verdeckt werden kann. Die Passivität des Eisens in alkal. Lösung läßt sich also am besten durch die Oxydtheorie im Sinne von HABER u. GOLDSCHMIDT erklären (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 64; C. 1906. I. 641). (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 309—10. 7/6. [10/5.] Lab. für Elektrochemie u. phys. Chemie. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

H. Buisson und Ch. Fabry, *Messungen der Wellenlängen im Eisenspektrum zur Festlegung eines Systems spektroskopischer Normalen*. Vff. vollenden ihre Messungen (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 165; C. 1906. II. 685) durch Bestimmung der Wellenlängen des Eisenbogenspektrums im Ultraviolett. Die Methode ist die früher benutzte. Die Messungen werden nunmehr auf die rote Cd-Linie (6438, 4696) als Normalwellenlänge bezogen und zusammen mit den korrigierten früheren Resultaten in einer Tabelle zusammengestellt, die im Original nachgesehen werden muß. Diese Tabelle der Wellenlängen des Eisenbogenspektrums, das leicht zu reproduzieren ist, liefert eine Basis, auf welche alle genauen spektroskopischen Bestst. bezogen werden sollten, da die ROWLANDSchen Messungen unszuverlässig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1155—57. 27/5*.) BRILL.

I. Bellucci und C. Cecchetti, *Über die Salze von Roussin*. II. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. I. 162—70. — C. 1906. II. 1808.) ROTH-Cöthen.

I. Bellucci und F. Carnevali, *Über die Roussinschen Salze*. Vff. haben in Fortsetzung der Unterss. von BELLUCCI und VENDITORI (Gaz. chim. ital. 35. II. 518; C. 1906. I. 218), sowie von BELLUCCI und CECCHETTI (s. vorsteh. Ref.) noch die folgenden Nitrosulfüre dargestellt: a) von *Pyridin*, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_2\text{H}]_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. B. aus einer auf 70° erhitzten konz. Lsg. von Natriumnitrosulfür mit überschüssiger mit HCl angesäuerter Pyridinlsg. Glänzender, schwarzer, feinkrystallinischer Nd., wl. in W., l. in A., Ä. und Aceton, fast unl. in Bzl. b) Von *Anilin*, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_2\text{H}]_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. B. wie das Pyridinsals. Nd., swl. in k., etwas löslicher in w. W., swl. in Chlf. und Bzl., ll. in A., Ä. und Aceton, l. in Nitrobenzol und Anilin. c) Von *Tetramethylammonium*, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_2\text{N}(\text{CH}_3)_4]$. B. aus einer auf etwa 70° erhitzten konz. Lsg. von Natriumnitrosulfür durch eine ebenso hoch erhitzte Lsg. von Tetramethylammoniumchlorhydrat. Triklone (ZAMBONINI) Krystalle (aus Aceton), unl. in k., swl. in w. W., l. in A., all. in Aceton, unl. in Ä., Bzl. und Chlf. D^{20} . 2,056. $a : b : c = 0,8648 : 1 : 1,3125$. $\alpha = 87^\circ 29' 34''$, $\beta = 106^\circ 7' 10''$, $\gamma = 93^\circ 44' 10''$. Beobachtete Formen: $b \{010\}$, $a \{100\}$, $c \{001\}$, $m \{110\}$, $\mu \{1\bar{1}0\}$, $o \{122\}$, $q \{102\}$, $w \{122\}$, $s \{1\bar{2}2\}$, $x \{012\}$. d) Von *Tetraäthylammonium*, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$. B. wie

das Tetramethylsals. Triklone (ZAMBONINI) Krystalle (aus Aceton), unl. in k., swl. in w. W., wl. in A., all. in Aceton, unl. in k. Bal., in Ä. und Chlf. D^{20}_D 1,883. $a:b:c = 1,0221:1:1,0247$. $\alpha = 85^\circ 8' 19''$, $\beta = 97^\circ 8' 2''$, $\gamma = 99^\circ 17' 41''$. Beobachtete Formen: $b \{010\}$, $a \{100\}$, $m \{110\}$, $\mu \{1\bar{1}0\}$, $o \{122\}$, $q \{102\}$, $w \{122\}$, $r \{302\}$, $t \{102\}$, $v \{142\}$. e) Von *o*-Phenylendiamin, $[\text{Fe}_3(\text{NO})_9\text{S}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]$. B. aus dem entsprechenden Na-Salz durch das Chlorhydrat der Base im Überschuß. Krystalle, swl. in k., leichter l. in w. W., l. in A., Ä. und Aceton, fast unl. in Bal. und Chlf. f) Von Luteokobalt, $[\text{Fe}_3(\text{NO})_9\text{S}_2]\text{Co}(\text{NH}_3)_6$. B. aus einer konz. Lsg. des Na-Salzes durch die Lsg. des Luteokobaltchlorids im Überschuß. Schwarzbraune Krystalle (aus A. oder Aceton), wl. in k. W., l. in A., Ä. und Aceton, fast unl. in Bal. und Chlf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 654—62. 21/4. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

I. Bellucci und S. Rubegni, *Über die saure Funktion des Nickeldioxyds*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 250—60. — C. 1907. I. 793.) ROTH-Cöthen.

A. Thiel u. A. Windelschmidt, *Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen*. Die Vff. haben bereits früher mitgeteilt, daß sie bei der Elektrolyse von Ni aus Ammoniak- und Oxalatlg. periodische Schwankungen der Badspannung beobachtet haben (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 737; C. 1906. II. 1474). Zur näheren Unters. dieser Erscheinung diente ein Hitzdrahtgalvanometer, das zur Zelle parallel geschaltet wurde, und dessen Schwankungen in der üblichen Weise auf einer rotierenden Trommel aufgezeichnet wurden. Die Schwankungen sind in Oxalatlösung besser reproduzierbar als in der ammoniakalischen, in der ihr Auftreten an Zufälligkeiten gebunden zu sein scheint. Die Amplitude nimmt in Oxalatlg. mit wachsender Stromstärke ab; sie beträgt z. B. bei 0,5 Amp. 0,25, bei 3,7 Amp. nur 0,15 Volt. Die Schwankungen hören auf, sowie die letzte Menge des Metalls vollständig ausgefällt ist. Ihr Sitz ist, wie durch den Augenschein u. vor allem durch Potentialmessungen festgestellt werden konnte, lediglich die Anode des Bades, offenbar infolge der periodischen B. und Auflösung von *Nickelsuperoxydhydrat*. Ob es sich um eine wirkliche Potentialänderung der Anode oder um einen Spannungsabfall infolge der B. eines schlecht leitenden Überszugs handelt, soll noch untersucht werden. In der ammoniakalischen Lsg. werden wahrscheinlich die neben dem Komplex nur in geringer Anzahl vorhandenen zweiwertigen Ni-Ionen anodisch oxydiert und das ausfallende Superoxydhydrat zersetzt sich mit dem freien NH_3 unter Entw. von Stickstoff. In der Oxalatlg. ist der Mechanismus nicht so einfach zu deuten, da das anodische Verhalten von Oxalat nicht bekannt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 317—25. 14/6. [20/4.] Münster. Chem. Inst. der Universität.) SACKUR.

H. Pélabon, *Über das Bleiselenid*. Blei verbindet sich direkt mit Se, und die resultierende Verb. vermag mit einem Überschuß an Metall oder Metalloid homogene Gemische zu bilden, deren Schmelzbarkeit Vf. untersucht hat. Ein geringer Zusatz von Se zum Pb erhöht den Punkt der beginnenden Erstarrung (im folgenden mit E. bezeichnet) beträchtlich. Während reines Pb bei 325° erstarrt, zeigt ein Gemisch von Pb mit 2% Se den E. 745° , ein solches mit 4,5% Se den E. 830° ; der End-E. dieser Gemische liegt stets bei 325° . Mit zunehmendem Se-Gehalt steigt auch der E. der Gemische regelmäßig an, und zwar bis zu einem Maximum von 1065° , welches dem F. des Bleiselenids, PbSe , mit 27,62% Se entspricht. — Diejenigen Gemische, welche auf 1 At. Pb mehr als 1 At. Se enthalten, verlieren beim Erhitzen leicht Se. Die EE. der Gemische fallen jetzt rasch mit steigendem Se-Gehalt, bis die Temperatur 673° , der Se-Gehalt 45% erreicht hat. Von diesem Punkte ab

bleibt der E. für alle Gemische mit einem Se-Gehalt über 45%, konstant. Der End-E. beträgt bei allen Gemischen mit einem Se-Gehalt zwischen 27 und 45%, annähernd 673°. — Steigt der Se-Gehalt über 45%, so trennt sich die Fl. in 2 Schichten, von denen die schwerere bei 673° zu erstarren beginnt, die leichtere aus reinem Se besteht. — Die Fl. mit dem konstanten E. 673° ist nicht eine Verb. PbSe, sondern eine gesättigte Lsg. von Se in PbSe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1159—61. [27/5.])

DÜSTERBEHN.

Nicola Castoro, *Über die Bereitung des festen ammoniakalischen Silbernitrats*. Vf. gewinnt dieses bereits bekannte Salz in folgender Weise: Zu einer Lsg. von 5 g reinstem AgNO_3 in 4—5 ccm destilliertem W. fügt man allmählich konz. NH_3 , bis sich das entstehende Ag_2O nicht völlig löst, was man an der nicht völlig klaren, etwas opaleszierenden und schwach dunkel gefärbten Lsg. erkennt. Man filtriert und fügt zum Filtrat 120 ccm absol. A., worauf sich weiße, nadelförmige Krystalle abscheiden, die, abfiltriert, an der Luft sich stark reduzieren unter Abscheidung von braunem, met. Ag, aber in der alkoh. Lsg. sich einige Tage unverändert halten. Bei Anwendung von Ä. statt A. erhält man an Stelle der Krystalle nur einen amorphen Nd. des Salzes. Das Salz, dem nach HANTZSCH (Ztschr. f. anorg. Ch. 19. 104; C. 99. I. 247) die Zus. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ zukommt, dissoziiert leicht in wss. Lsg., fällt mit Cl-Ionen und gibt mit NESSLER'schem Reagens die Ammoniakrk. Weitere Unterss. über dieses Salz und ähnliche Verb. des AgNO_3 mit Asparagin und anderen Aminoverbb. sollen folgen. (Gas. chim. ital. 37. I. 310—12. 30/3. [10/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) ROTH-Cöthen.

Masumi Chikaashigé, *Über Kupfertellur*. Zur Ausführung der thermischen Analyse nach TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) wurde Te und Cu (ca. 20 g) unter CO_2 entweder in Jenaer Glasröhren und Sandbad (bis 45%, Cu) oder in Porzellanröhren u. elektrischem Kohlerohröfen (von 47%, Cu ab) zusammengeschmolzen. Ein Teil des Te wurde aus Rückständen hergestellt, indem das Cu-haltige Te mit HNO_3 oxydiert, in HCl gel., mit SO_2 gefällt, der Nd. in h. konz. KOH gel. und nach Zusatz von etwas NH_3 durch einen Luftstrom gefällt und abermals mit HNO_3 , HCl u. SO_2 behandelt wurde; der F. (438°) war derselbe wie bei dem käuflichen Te.

Wie aus dem Diagramm des Originals hervorgeht und die mkr. Unters. bestätigte, bilden Cu u. Te zwei Verb. Cu_3Te (violette Säulen) und Cu_2Te (grau u. spröde). Die letztere bildet sich bei 855°, indem entweder die Schmelze mit 49,92%, als Cu_2Te kristallisiert, oder (dies konnte nicht sicher entschieden werden) indem eine kleine Menge Cu mit einer Schmelze, welche nur wenig mehr Te als die Verb. enthält, bei 855° unter B. dieser Verb. reagiert. Die Schmelze von Cu_2Te ist mit flüsigem Cu nur sehr beschränkt mischbar; bei 1030° zerfällt die Cu-reichere Schmelze mit nicht mehr als 4% Te in Cu-Krystalle und die Schmelze von Cu_2Te mit 1—2% Cu. Cu_2Te bildet mit Te Mischkrystalle, deren Zus. von 49,9—45% Cu variiert. Bei 623° reagiert der Mischkrystall mit 45% Cu mit der Schmelze unter B. der Verb. Cu_3Te , welche sich bei 365° in eine andere Krystallform umwandelt; bei 344° u. 17,3% Cu kristallisiert letztere eutektisch mit Te. Cu_2Te u. ihre Mischkrystalle besitzen zwei Umwandlungspunkte; der erste bei 387° wird durch Änderung der Konzentration in der Temperatur nicht merklich beeinflusst, zeigt aber trotzdem in der Zeitdauer der Haltepunkte ein scharfes Maximum bei 45% Cu, der zweite bei 351° wird durch 5% Te bis 334° erniedrigt und zeigt in der Zeitdauer das gleiche Maximum.

Mkr. läßt sich noch ein Gehalt von 0,01% Te nachweisen. Die Entfernung

des Te gelingt weder durch Umschmelzen, noch durch Schmelzen mit Cu_2O . (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 50–57. 28/5. [16/3.] Göttingen. Institut f. anorg. Chem. der Univ.)

GROSCHUFF.

Em. Vigouroux, *Über die Grenze der Silicierung des Kupfers*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 525–29. 20/5. — C. 1907. II. 24.)

DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Einwirkung des Siliciumtetrachlorids auf Silber und Kupfer*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 83; C. 1907. I. 935.) Beim wiederholten Erhitzen von ziemlich fein pulverisiertem Ag im Siliciumtetrachloriddampf im Mermetofen verwandelte sich das im Verlaufe der Operation geschmolzene Metall oberflächlich in AgCl , ohne aber eine Siliciumverb. zu bilden. Das Siliciumtetrachlorid wurde zum Teil zu Siliciumssequichlorid reduziert. — Wurde Cu bei ca. 1200° wiederholt mit Siliciumtetrachlorid behandelt, so trat schließlich Gewichtsconstanz ein. Das so gewonnene siliciumhaltige Kupfer hatte seine Geschmeidigkeit und Farbe behalten und wurde durch HNO_3 sehr leicht, durch die anderen Säuren und die Alkalilösungen sehr schwer oder garnicht angegriffen. Sein Gehalt an gebundenem Si betrug 2,33–2,48%. — Die Grenze der Silicierung des Cu durch überschüssiges Siliciumtetrachlorid scheint sich einem Si-Gehalt von 2,7% = Cu_{10}Si zu nähern, eine Zahl, welche eine untere Grenze vorstellen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1214–16. [3/6.*])

DÜSTERBEHN.

Prafulla Chandra Ray, *Kupfernitril*. Eine verd. Lsg. von *Kupfernitril* absorbiert langsam O aus der Luft und geht hierbei in Nitrat über. Läßt man aber eine konz. Lsg. über H_2SO_4 eindunsten, so zers. sich $\text{Cu}(\text{NO})_2$ teilweise im Sinne der Gleichung: $3\text{Cu}(\text{NO})_2 = \text{Cu}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{CuO} + 4\text{NO}$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 117. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

Gustave Gain, *Über einige Doppelsulfite der Hypovanadinsäure*. Zur Darst. der Doppelsalze mischt man die blaue Lsg., welche durch Behandlung von Ammoniummetavanadat mit einer gesättigten SO_2 -Lsg. entsteht (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 823; C. 1907. I. 398), mit einer Lsg. des Alkalidisulfits und verdampft die Fl. langsam über freiem Feuer oder im Vakuum. Durch Eindampfen über freiem Feuer wurden erhalten: $3(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_3\text{K}_2\text{O}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, blaue Krystalle, $3(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4) \cdot \text{SO}_3(\text{NH}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, schwarze Krystalle, $3(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_3\text{Ti}_2\text{O}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grünblaue, braunrot reflektierende Krystalle, $5(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_3\text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, schwarze Krystalle, durch Eindunsten im Vakuum dagegen: $(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{SO}_3\text{Rb}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hellgraues Krystallpulver, $(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 3(\text{SO}_3\text{Cs}_2\text{O}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, graue Krystalle, $(\text{SO}_3\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 5(\text{SO}_3\text{Li}_2\text{O}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, hellblaues Krystallpulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1157–59. [27/5.*])

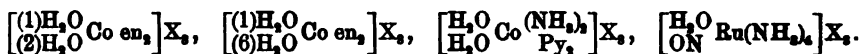
DÜSTERBEHN.

A. Werner, *Zur Kenntnis der Rutheniumammoniakverbindungen. Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 468; C. 1907. I. 792.) JOLY hat gezeigt, daß das Ammoniumrutheniumchlorid folgendermaßen zusammengesetzt ist: $[\text{Ru}^{\text{NO}}_{\text{Cl}_5}](\text{NH}_4)_2$, also nitrosopentachlororuthensaures Ammoniak ist. Diese Verb. verliert bei Einw. von NH_3 nicht die Nitrosogruppe, sondern die entstehende Verb. hat folgende Zus. $\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 994 u. 108. 1300). Durch die vorliegende Unters. hat sich diese Auffassung JOLYS auch für die anderen von diesem Autor dargestellten entsprechenden Salze bestätigt. Diese sind schwefelgelb u. reagieren in W. vollkommen neutral. In den Legg. der Halogensalze ist sämtliches Halogen durch AgNO_3 sofort

fallbar. Die Salze entsprechen folgender Konstitutionsformel $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{X}_2$ und sind den in großer Zahl bekannten Platinammoniakten der Formel $[\text{X}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ deshalb an die Seite zu stellen. Die aus den Salzen durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base reagiert sehr stark alkalisch. Aus der neutralen Rk. gegen Lackmus ergibt sich, daß die an Ru gekettete Hydroxylgruppe zur Bindung von H^+ noch weniger befähigt ist, als die Hydroxylgruppen in den bis jetzt beschriebenen Hydroxometallammoniakverbb. (vgl. l. c.). Vf. hat aber gefunden, daß die Salze in mineralsaurer Lsg. leichter als in W. l. sind u. daraus beim Eindunsten oder durch Überschuß von Säure als Nitrosoaquotetramminruthensalze gefällt werden können. Die Salze haben blaßchamoisfarbige Krystalle, die schon äußerlich von den schwefelgelben Salzen der Hydroxonitrosotetramminruthensalzen leicht zu unterscheiden sind. Aus h. Lösung erhält man intensiv rotgelbe Krystalle, die beim Verreiben ebenfalls ein blaßchamoisfarbiges Pulver geben. Die Aquosalze werden durch W. und A. sehr leicht hydrolysiert, unter B. der weniger l. Hydroxonitrososalze, durch Aceton bleiben sie unzers. Aus den sauer reagierenden wss. Lsgg. erhält man durch Fällung mit Metallsalzen immer nur die neutral reagierenden Hydroxosalze. Es liegt der Gleichgewichtszustand der Rk.:



im Sinne der B. von Hydroxosalzen noch mehr als bei den Diaquodipyridindiamminkobaltisalzen. Diese sind stärker hydrolysiert als jene. In folgender Reihe nimmt die Fähigkeit der an Metall gebundenen Hydroxogruppen, sich mit Wasserstoffionen zu verbinden, stetig ab:



Die Nitrosoaquotetramminruthensalze können wie alle Aquometallammoniaksalze unter Austritt von Wasser in Verbb. übergehen, in denen ein Säurerest seine ionogene Funktion verloren hat.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von A. Schaarschmidt. Darst. des Ausgangsmaterials. RuCl_3 führt man durch konz. HNO_3 in Nitrosoruthenenitrat, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 + x\text{H}_2\text{O}$, dann durch KCl in Kaliumpentachloronitrosorutheneat, resp. Kaliumchloronitrosorutheneat über. Jenes wird in Ammoniaklsg. gel. und durch KBr in $[\text{OH} \cdot \text{ONRu}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ übergeführt.

1. *Hydroxonitrosotetramminruthenesalze*, $[\text{HO} \cdot \text{NO} \cdot \text{Ru}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_2$. *Bromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{X}_2$. Darst. durch Umkrystallisieren in 10%ig. Essigsäure aus dem vorigen; schwefelgelbe, blätterige, in W. wl. Krystalle. — *Jodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{J}_2$. B. aus dem vorigen durch KJ , citronengelbes Krystallpulver leichter in W. l. als voriges. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] (\text{NO}_3)_2$, gelbes Krystallpulver aus dem Aquenitrat durch A. — *Chlorid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{Cl}_2$. B. aus Aquochlorid durch Behandlung mit A. citronengelbes Krystallpulver.

2. *Aquonitrosotetramminruthenesalze*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{X}_2$. *Bromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$. B. durch Einw. von konz. HBr auf eine wss. Lsg. des Hydroxosalzes blättrige, goldgelbe Krystalle. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] (\text{NO}_3)_2$. Durch Eintropfen konz. HNO_3 in eine Lsg. des Hydroxobromids blättrig-krystallinischer, goldgelber

Nd. — *Chlorid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Hydroxobromid mit abgekühlter, konz. HCl u. so viel W., daß Lsg. eintritt, und Zusatz der anderthalbfachen Menge HCl, goldgelbe Krystallfitter. Durch Eindampfen der Mutterlauge entstanden lange Prismen kaliumbichromatähnlicher Farbe der gleichen Zus. Die was. Lsg. reagiert sauer. — *Sulfat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right]_2 (\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Darst. aus Hydroxobromid und konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Nach erfolgter Lsg. setzt man das doppelte Vol. W. und dann das doppelte Vol. A. hinzu. Der krystallinische Nd. wird in möglichst wenig W. aufgenommen. Aus der Lsg. scheiden sich rötlichgelbe Krystallnadeln, bei schnellem Abkühlen gelbweiße Nadelchen aus.

3. *Chloronitrosotetramminruthenesäure*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{X}_2$. *Chlorid*, $[\text{ClONRu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$. Man löst Hydroxobromid in h. W., fügt etwa das gleiche Volumen konz. HCl hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein blaßfleischfarbiges, in W. wl. Krystallpulver aus. Alle anderen Darst. vgl. Original. — Durch H_2PtCl_4 erhält man das swl. *Chloroplateat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right]$.

PtCl. — *Jodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ON} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{J}_2$. Darst. aus der Lsg. des Chlorids in möglichst wenig warmem W. und Zusatz von KJ gelber, in W. wl., blättriger Nd. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] (\text{NO}_3)_2$. Darst. aus dem Chlorid und konz. HNO_3 rötlichgelber Nd.

4. *Bromonitrosotetramminruthenesäure*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{X}_2$. *Bromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{Br}_2$. Durch Erhitzen von Aquobromid mit einem Überschuß von HBr fleischfarbiges, in W. unl. Krystallpulver. Durch Umkrystallisieren aus wenig W. kleine, orangefarbene Krystalle, die in W. wl. sind. — *Jodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{J}_2$, wl. orangegelbes Krystallpulver. — *Nitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] (\text{NO}_3)_2$. Darst. aus dem Bromid u. konz. HNO_3 kleine, bräunlichrote Krystalle. — *Sulfat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\right] \text{SO}_4$. Darst. durch Umsatz des Bromids mit Ag_2SO_4 bräunlichgelbes, in W. l. Krystallpulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2614–28. 8/6. [16/5.]) MEUSSEB.

Maurice Drapier, *Untersuchung der Metallegierungen*. Vf. bespricht ganz allgemein, wie die physikalischen Untersuchungsmethoden bei den Metallegierungen den chemischen zu Hilfe kommen können, so die mkr. Unters. unter gleichzeitiger Einw. chemischer Mittel, die Best. der elektrischen Leitfähigkeit, der elektromotorischen Kraft, der Schmelzkurven, der Erstarrungskurven, des Magnetismus, die Unters. der Erscheinungen bei Zug und Schlag und die Best. der Härte und beweist dies aus der Literatur am Beispiel des Stahls. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 179–98. Mai. [7/2.]) LEIMBACH.

W. Guertler, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen*. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 397; C. 1907. I. 326.) II. Der Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Zur Vervollständigung der früheren Betrachtungen wird auch der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Leitfähigkeitskurven besprochen. Das vorhandene experimentelle Material, obwohl weit dürftiger als über die Leitfähigkeit selbst, reicht zur Aufstellung erster allgemeiner Beziehungen durchaus hin. Manche inhomogen zusammengesetzte Legierungen schließen sich (in Übereinstimmung mit der Theorie

der Stromverteilung) der Linearität des elektrischen Widerstandes, manche der der Leitfähigkeit besser an. Für reine Metalle gilt angenähert, daß der spezifische Widerstand derselben beim absoluten Nullpunkt verschwindet und proportional der absoluten Temperatur wächst. Nach den Gleichungen:

$$\frac{W_{100} - W_0}{W_0} = \alpha \cdot 100 + \beta \cdot 100^2 = \frac{P_0}{100} \text{ und } P_0 = \frac{100 P_0}{100 + P_0}$$

(W_{100} Widerstand bei 100° , W_0 bei 0° , α u. β Konstanten) läßt sich die $\%$ ige Zunahme des Widerstandes (P_0) zu 36,63, die $\%$ ige Abnahme der Leitfähigkeit (P_α) durch Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100° zu 26,80965 berechnen, doch sind die an den reinen Metallen beobachteten Werte stets größer (P_α zwischen 27 und 31, P_0 zwischen 37 u. 45). Aus den Angaben in der Literatur (Cd-Zn, Cd-Sn, Cd-Pb, Zn-Sn, Sn-Pb) ergibt sich: Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes mischkristallfreier Legierungen ist dem der reinen Metalle gleich. Ist der Temperaturkoeffizient gleich 27 oder größer, enthält die Legierung (magnetische ausgenommen) keine Mischkristalle. Der Widerstand aller dieser Legierungen muß beim absoluten Nullpunkt verschwinden. Räumlich lassen sich die Beziehungen zwischen Widerstand, Konzentration, absol. Temperatur durch eine flache Schraubenfläche darstellen.

Wegen des Fehlens an zusammenhängenden Unterss. vollständiger Reihen läßt sich nur bei wenigen Legierungen mit Mischkristallen (Ag-Au, Ag-Cu, Ag-Pt, Ag-Pd, Sn-Bi, Cu-Ni, Cu-Co, Cu-Mn) der Verlauf der Kurven mit einiger Genauigkeit feststellen, doch gestattet das Gesetz von MATTHIESSEN, wonach allgemein in jeder binären Legierung die nach der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit sich zu der beobachteten verhält wie der nach der Mischungsregel berechnete Temperaturkoeffizient (letzterer hat bei fast allen Metallen den Wert 29 ± 2) zu dem beobachteten, auch vereinzelte Angaben heranzuziehen. Die von MATTHIESSEN angegebenen Ausnahmen sind nur scheinbar, da die betreffenden Legierungen Verbb. enthalten u. den Berechnungen dann die Werte für die Verbb. zugrunde zu legen sind. Es ergab sich: Die Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten ist der der Leitfähigkeit gleich. Die Kurven des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit binärer Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, fallen von den Werten der reinen Komponenten zuerst sehr steil ab und haben gegen die Mitte zu ein sehr flaches Minimum. Bei begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustand entsprechen den Sättigungskonzentrationen zwei Knicke in der Kurve des Temperaturkoeffizienten, zwischen denen die Kurve geradlinig wie bei Gemengen reiner Krystalle verläuft. Die absol. beobachtete Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur ist der berechenbaren gleich. Zu dem nach der Mischungsregel berechenbaren Widerstand tritt ein von der Temperatur unabhängiger, der auch beim absoluten Nullpunkt bestehen bleibt, additiv hinzu. In räumlicher Darst. überlagert dieser den berechenbaren in Form eines Tonnengewölbes. Auf irgend eine Weise ruft also der Umstand, daß in einem solchen Mischkristall zwei verschiedene Mol- (oder Atom-)arten vorhanden sind, einen elektrischen Widerstand hervor. Bei begrenzter Mischbarkeit erscheint im Raumdiagramm das Tonnengewölbe durch ein flaches Dach, dessen Erhebung über der unteren Schraubenfläche konstant bleibt, abgeplattet. Da alle reinen Metalle einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen, sollte auch bei Legierungen kein negativer Temperaturkoeffizient auftreten. Jedoch haben Cu-Ni- und Cu-Mn-Legierungen (sowie Manganin) bei höheren Temperaturen negative Koeffizienten.

Ebenso wie den Mischkristallen ein spez. Mischkristallwiderstand zukommt, so haben auch die Metallverbb. einen spez. „Verbindungswiderstand“, der den Kompo-

neuten an sich nicht eigen ist, sondern in der Verb. dadurch hervorgerufen wird, daß verschiedene Atome im Mol. vorhanden sind.

Ausnahmslos entspricht die Gestalt der Kurven des Temperaturkoeffizienten genau der Gestalt der Kurven der elektrischen Leitfähigkeit. Um Aufschlüsse über die Konstitution einer Legierungsreihe zu erhalten, genügt es, mit beliebig gestalteten Proben (auch pulverförmigen) Widerstandsmessungen in willkürlichem Maße bei 0 u. 100° zu machen u. nach der Gleichung: $P = \frac{W_{100} - W_0}{W_{100}}$ eine Kurve zu berechnen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 58—88. 28/5. [24/3.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Henry B. Ellis, *Reaktion zwischen Titanetrachlorid und Äther*. Läßt man alkohol- und wasserfreien Äther unter Eiskühlung zu Titanetrachlorid tropfen, so entsteht eine gelbe, krystallinische M., welche wahrscheinlich die Additionsverb. der reagierenden Stoffe ist und der Zinntetrachloridverb. entspricht. Siliciumtetrachlorid verbindet sich nicht mit Äther. Die Substanz wird bei ca. 30° flüssig und erstarrt beim Abkühlen fast völlig wieder. Bei der fraktionierten Dest. geht zuerst etwas Äther, HCl und eine geringe Menge einer gelben, krystallisierende M. über; bis 60° destilliert eine große Menge eines krystallisierenden Öles; weitere Destillate werden bei 160° u. 170—196° erhalten, welches orange Krystalle, F. ca. 70°, bildet. Der braune Rückstand enthält 34,4% Ti und 18% Cl. (Chem. News 95. 241. 24/5. London. Polytechn. Chem. Lab.) FRANZ.

J. Hamonet, *Neue Methode zur Synthese der diprimären, eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen enthaltenden Verbindungen: Dimethoxyheptan-1,7*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{OCH}_3$. Handelt es sich um die Synthese von diprimären Verb., welche eine ungerade Anzahl von C-Atomen enthalten, so kann man das ältere, auf der Rk. $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{MgX} + \text{XCH}_2\text{OR}' = \text{MgX}_2 + \text{RO}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{OR}'$ beruhende Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 975; C. 1904. I. 1400) wie folgt abkürzen. Läßt man an Stelle des Halogenmethyläthers einen Ameisensäureester auf das Mg-Derivat $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{MgX}$ einwirken, so erhält man bei der Zers. des Reaktionsprod. durch W. einen s. Glycerindiäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{CHOH}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1244; C. 1906. I. 332). Dieser Glycerindiäther geht bei der Einw. von PCl_5 in den chlorierten Diäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{CHCl}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$, und dieser durch Ersatz des Cl durch H in den diprimären Diäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{OR}$, über, welcher $(2n + 1)$ C-Atome enthält, wenn der Halogenpolymethylenäther n C-Atome enthalten hat. Diese Synthese ist bei dem Heptantriol-1,4,7-dimethylin und Dimethoxychlorheptan, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OCH}_3$ (l. c.), ausgeführt worden.

Die Substitution des Cl in Dimethoxychlorheptan durch H wurde, da ein Mg-Derivat dieser Verb. nicht erhalten werden konnte, dadurch erreicht, daß man auf die mit HCl-Gas versetzte äth. Lag. Natriumdraht einwirken ließ. Das Dimethoxyheptan-1,7 bildet eine sehr bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem Fruchtgeruch, Kp. 189—190°, D_{15}^{20} 0,860. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1217—19. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Lespiau, *Über die Methyläther der Allyl- und Propargylcarbinole*. Mit Hilfe des Allylmagnesiumbromids gelingt es, die Methyläther des Allylcarbinols, Brom-1- und Brom-2-butenols-4 und Butin-1-ols-4 darzustellen. Man versetzt 12 g Mg in Ggw. von Ä. tropfenweise mit 6 g Allylbromid, trägt, wenn die Rk. nachgelassen

hat, 4 g Chlormethyläther und 6 g Allylbromid ein, wiederholt diesen Zusatz so oft, bis insgesamt 60 g Bromid und 40 g Chloräther zur Rk. gebracht worden sind, und zers. die M. mit W. Es resultiert ein Gemisch von 4,5 g Diallyl und 14 g des ungesättigten Äthers $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, welches durch fraktionierte Dest. nicht völlig getrennt werden kann. Man behandelt es daher mit Brom und zerlegt es alsdann leicht in Diallyltetrabromid, F. 60° , Kp_{15} . 180° , und den Äther $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{15} . $90-91^\circ$, Kp_{25} . $101-102^\circ$, Kp_{750} . $209-211^\circ$ unter Zers., D°. 1,811. Dieser Äther geht bei der Einw. von HBr in das zugehörige Dibrombutanol vom Kp_{16} . 130° über, verliert unter dem Einfluß von Zinkstaub und A. sein Brom und liefert bei der Behandlung mit Na-Äthylat ein Gemisch aus nahezu gleichen Teilen *Brom-1-butenol-4-methyläther*, $\text{CHBr} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{750} . $149-151^\circ$, D°. 1,358, und *Brom-2-butenol-4-methyläther*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{750} . $142-143^\circ$, D°. 1,356. Bei der Einw. von wss. oder noch besser von alkoh. Kalilauge gehen die beiden Brombutenoläther in *Butin-1-ol-4-methyläther*, $\text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Kp_{750} . $86-87^\circ$, D°. 0,8579, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1161-62. [27/5.]*.) DÜSTERBEHN.

B. Kremann, *Über die Verseifung der Ester mehrsauriger Alkohole. Bemerkung zu den Mitteilungen von J. Meyer.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 186; C. 1907. I. 1776.) MEYER hat beobachtet, daß die Verseifung des Glykoldiacetats durch H^+ -Ionen scheinbar monomolekular verläuft, und daß die Partialgeschwindigkeiten der Verseifung der ersten und zweiten Äthylgruppe sich wie 2 : 1 verhalten. Diese Tatsache steht mit dem allgemeinen Ergebnisse von ABEL in Übereinstimmung (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 558; C. 1906. II. 1374), daß bei der Verseifung mehrwertiger Ester die Zerfallsgeschwindigkeiten der einzelnen Zwischenstufen sich verhalten wie die Anzahl der noch vorhandenen verseifbaren Gruppen. Auch frühere Verss. des Vfs. über die Verseifung von *Glykoldiacetat* u. *Triacetin* durch Alkalien bestätigen diesen Schluß. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 307. 7/6. [7/5.] Graz.) SACKUR.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen. V. Mitteilung.* (Gas. chim. ital. 37. I. 286-310. — C. 1907. I. 91. 238.) ROTH-Cöthen.

M. Delacre, *Über das „Pinakon des Pinakolins“ von Friedel und die Konstitution des gewöhnlichen Pinakolins.* Es soll entschieden werden, ob das bei der Reduktion von Pinakolin mit Na neben dem sekundären Pinakolinalkohol erhaltene *Pinakolinpinakon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$, symmetrisch oder dissymmetrisch ist. Zu seiner B. werden 600 g sorgfältig gereinigtes Pinakolin, Kp_{145} . $105,4-105,9^\circ$, in 400 ccm Ä. mit 360 g Na reduziert. Ausbeute 526 g rektifizierter Alkohol und 58 g Pinakolinpinakon. Daneben wurde noch eine Fl., Kp . $200-225^\circ$, erhalten. Der Kp . des Pinakolinpinakons liegt wahrscheinlich zwischen 255 und 258° , der F. der Krystalle aus Ä. bei ca. 73° . Bei seiner Oxydation entsteht Pinakon. Bei eintägigem Erhitzen des Pinakolinpinakons mit seinem Gewicht Essigsäureanhydrid auf 200° entsteht als Hauptprod. das *Acetat des sekundären Pinakolinalkohols*, Kp . $135-150^\circ$, das, am Rückflußkühler mit KOH erhitzt, den Alkohol, Kp . $120-121^\circ$, F. -2° , liefert. Das *Phenylurethan* des Alkohols schm. bei $77-78^\circ$. Neben dem *Acetat* entsteht mit Essigsäureanhydrid *Pinakolin*, Kp . $100-125$, das normalerweise einen bei $-4,4^\circ$ erstarrenden Alkohol liefert, der mit Acetylchlorid ausschließlich acetyliert wird. Mit Acetylchlorid sowohl, als mit PCl_5 erhält man aus Pinakolinpinakon eine Fraktion der wahrscheinlichen Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$, eine Fl. von schwachem, aber sehr charakteristischem Geruch, die energisch Br fixiert. Daneben entstehen aber auch niedriger sd. Prodd., so mit PCl_5 eine Verb., Kp . $111,2-112,1^\circ$, E. -16° , mit ca. $29,2\%$ Cl. Aus der Art der Spaltung des Pinakolinpinakons mit Essigsäureanhydrid

geht hervor, daß es dissymmetrisch ist wie der Pinakolinalkohol. Weiter läßt sich über seine Konstitution nichts Bestimmtes sagen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 535—43. 20/5. [2/4.] Gent.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über das Tetramethyldioxyaceton*, $(\text{CH}_3)_4\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OOH}(\text{CH}_3)_4$. In der Absicht, das Pentamethylglycerin, $(\text{CH}_3)_5\text{COH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, darzustellen, ließ J. Lemaire auf Veranlassung des Vfs. 1 Mol. Mesoxalsäureäthylester auf 5 Mol. CH_3MgBr in Ggw. von Ä. einwirken, erhielt aber an Stelle der erwarteten Verb. Tetramethyldioxyaceton, $(\text{CH}_3)_4\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, weiße Nadeln, F. 117—118°, Kp. 238—240°, l. in W. und Ä., weniger leicht in Ä. etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1200—2. [3/6.*]; 1398. [17/6.*]) DÜSTERBEHN

Martin Goldschmidt, *Ameisensaures Zinnoxidul und seine Destillationsprodukte*. Man erhält *Stannoformiat*, wenn man frisch aus SnCl_2 -Lsg. mit Soda gefälltes und ausgewaschenes $\text{Sn}(\text{OH})_2$, ohne es zu trocknen, in verd. Ameisensäure (30—40%iger) löst und die Lsg. nicht über 60°, am besten im Vakuum, bis zur eben beginnenden Krystallisation eindampft. Das Salz bildet weiße, monokline, wasserfreie Krystalle, die in w., mit Ameisensäure angesäuertem W. viel löslicher sind als in k. W.; es rötet in neutralem Zustand Lackmus und sieht O aus der Atmosphäre an unter B. von basischen Zinnoxidverb. Es ist in der Hitze sehr leicht zerlegbar, und spaltet sich beim Kochen der sauren Lsg. in Ameisensäure und SnO ; das trockene Salz bräunt und schwärzt sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad durch B. von schwarzem SnO . Zwischen 100 u. 180° ist die Zers. eine vollkommene nach der Gleichung: $(\text{HCO}_2)_2\text{Sn} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SnO} + \text{HCOH}$. Formaldehyd bildet sich jedoch nur zum geringen Teil als solcher (als Paraformaldehyd), der Hauptteil kondensiert sich zu ringförmig entweichendem *Ameisensäuremethylester*, so daß die Zers. nahezu quantitativ nach der Gleichung:



erfolgt. Da der Ameisensäuremethylester sehr leicht verseift wird unter B. von Methylalkohol, die Ameisensäure selbst technisch aus Rauchgasen hergestellt wird, so ist durch das Zinnformiat auch ein Mittel zur Darst. von *Methylalkohol aus Rauchgasen* gegeben. (Chem.-Ztg. 31. 608. 15/6. Dresden.) BLOCH.

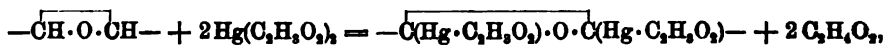
F. Bodroux und F. Taboury, *Umwandlung der Ester der α -Bromfettsäuren in die Ester der α -Jodfettsäuren*. (Vgl. BODROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1597; C. 1905. II. 229.) Wie der Chloressigester reagieren auch der Bromessigester und die α -Bromfettsäureester überhaupt mit MgJ_2 unter B. der α -Jodfettsäureester. Man trägt in die äth. MgJ_2 -Lsg., erhalten durch Einw. von Jod auf Mg in Ggw. eines großen Überschusses an Ä., den Halogenester rasch ein, behandelt das Reaktionsprod. nach 30 Minuten mit W., schüttelt die äth. Schicht bis zur Entfärbung mit Hg und rektifiziert im Vakuum. — *Jodessigester*, Kp.₂₅. 85—86°, D₄²⁵. 1,762. — *α -Jodpropionsäurediäthylester*, Kp.₂₅. 85°, D₁₇¹⁷. 1,662. — *α -Jodbuttersäurediäthylester*, Kp.₂₁. 100—101°, D₁₇¹⁷. 1,570. Diese Jodverb. sind wenig beständig und zers. sich unter dem Einfluß von Licht und Wärme rasch unter Abspaltung von Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur stoßen sie stark reizende Dämpfe aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1216—17. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Alexandre Leys, *Reaktion des Oleins und Mercuriacetats in essigsaurer Lösung*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 262; C. 1907. I. 1784.) Die B. des Mercuriacetats schwankt bei ein und derselben Menge Fett mit der Erhitzungsdauer und der Menge an vorhandenem Mercuriacetat. In Ggw. eines genügenden

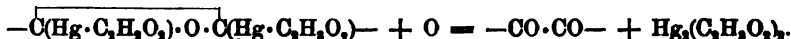
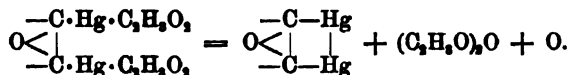
Überschusses von Mercuriacetat nimmt die B. von Mercuroacetat mit steigender Erhitzungsdauer fortwährend zu, wobei jedoch die eigne Zers. des Mercuriacetats bei längerem Erhitzen der Lag. zu berücksichtigen ist. — Die Haupttrk. zwischen der Ölsäure und dem Mercuriacetat ist die folgende:



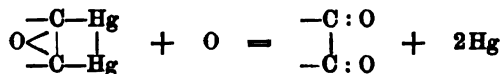
Unter dem Einfluß des sd. Eg. zers. sich diese Ester in Essigsäureanhydrid u. eine Glycidsäure: $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)- = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} + -\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}-$, wodurch die Bräunung der Fl. ihre Erklärung findet. — Das von der Ölsäure fixierte Hg entspricht keiner bestimmten Verb.; die Fixierung steigt mit der Erhitzungsdauer bis zu einem Maximum, um sodann wieder abzunehmen. Diese Hg-haltigen Prodd. sind braune Sirupe, deren Farbe und Krystallisationsneigung um so ausgeprägter sind, je länger die Erhitzungsdauer war; sie sind ll. in Bal., CS_2 , Aceton u. Eg., langsam l. in sd. absol. A. und scheiden beim Auflösen in einer Lag. von HgCl_2 in Alkohol oder Aceton sogleich, bezw. nach einer gewissen Zeit, Hg_2Cl_2 ab. Die Fixierung des Hg durch die Ölsäure dürfte im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



worauf eine teilweise Umwandlung erfolgt:



Die langsame Zers. des Hg-haltigen Prod. an der Luft dürfte in analoger Weise:



verlaufen. Das Diketon läßt sich durch Phenylhydrazon nicht isolieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 543—48. 20/5. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Felix Ehrlich, *Über das natürliche Isomere des Leucins*. 2. Mitteilung. Konstitution u. Synthese des Isoleucins (α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure). Zur Gewinnung des Isoleucins (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1809; C. 1904. I. 1645) ist man vorläufig allein auf die Strontianentsuckerungen angewiesen, da aus anderen valinreichen Eiweißstoffen (Casein, Ovalbumin, Horn, Schlamm, Hefesiweiß u. a.) ein reines Isoleucin nicht zu gewinnen ist. Diese Aminosäure bildet nämlich ein in Methylalkohol genau so leicht lösliches Kupfersalz wie das Isoleucin u. hindert infolge ihrer Tendenz, mit Isoleucin Mischkrystalle zu bilden, stets die völlige Reindarst. des letzteren. Eine ungefähre Abtrennung von Isoleucin aus valinreichen Eiweißstoffen gelingt in der Weise, daß die Isoleucin-Valingemische zunächst mit Barytwasser unter Druck erhitzt, wie üblich in die Kupfersalze verwandelt, diese mit k. Methylalkohol geschüttelt oder mit A. ausgekocht wurden, wobei das Kupfersalz des zum Teil umlagerten Isoleucins langsam in Lag. geht, während die Kupferverb. des racemischen Valins fast vollständig ungel. zurückbleibt; doch erleidet das Isoleucin bei dem Verf. stets bestimmte Veränderungen, und es wird in nur geringer Ausbeute erhalten. — Erhitzt man *d*-Isoleucin vorsichtig auf 200°, so spaltet sich CO_2 ab, und es bildet sich *d*-Amylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (Kp_{760} bei 94—96°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2,56^\circ$; sein salzsaures Salz

schm. bei 174—175° u. ist optisch-inaktiv). Neben dem Amylamin bildet sich ein zweiter in alkoh. Lsg. schwach rechtsdrehender Körper, der in Nadeln krystallisiert, schm. bei 280°, sd. gegen 320° unersetzt; nach Zus. ($C_{11}H_{21}N_3O_2$) u. Mol.-Gew. offenbar ein Diketopiperasinderivat (*Isoleucinimid*). Ähnelt in seinen Eigenschaften sehr seinem Isomeren, dem Leucinimid. Diese Befunde, wie der frühere, daß die Phenylisocyanatverb. des Isoleucins ein Hydantoinderivat liefert, ließen den sicheren Schluß zu, daß das Isoleucin eine α -Aminosäure mit zwei asymmetrischen C-Atomen und identisch ist mit einer der vier möglichen optisch-aktiven Modifikationen der α -Amino- β -methyl- β -allylpropionsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} > \overset{*}{CH} \cdot \overset{*}{CH}(NH_2)CO_2H$. Ein weiterer Be-

weis für diese Konstitution ist, daß Isoleucin durch Vergärung mit Zucker u. Hefe in d-Amylalkohol übergeführt werden konnte. Der vollständige Konstitutionsbeweis des Isoleucins gelang durch seine Synthese vom d-Amylalkohol aus, der zunächst durch Oxydation in den rechtsdrehenden d-Valeraldehyd verwandelt u. durch Anlagerung von Blausäure u. NH_3 daran und Verseifung des zunächst entstandenen Valeroaminonitrils in ein Prod. übergeführt wird, das zu ungefähr gleichen Teilen aus zwei stereoisomeren α -Aminomethyläthylpropionsäuren, dem Isoleucin u. einem durch sterische Umlagerung daraus entstandenen Körper, dem *Allo-Isoleucin*, besteht.

Ein fast gleich zusammengesetztes Gemisch dieser beiden Substanzen erhält man beim Behandeln des natürlichen d-Isoleucins mit Barytwasser unter Druck. Die ursprüngliche Rechtsdrehung verschwindet dabei, und nach ca. 20-stünd. Erhitzen ist eine schwache, konstant bleibende, schwache Linksdrehung der wss. Lsg. des Isoleucins eingetreten. Wie die Unters. zeigte, verläuft die Umlagerung des Isoleucins nicht vollständig, sondern es stellt sich, nachdem ca. die Hälfte umgelagert ist, ein Gleichgewicht mit dem neuen Isomeren, dem Allo-Isoleucin, her. Dieses bildet sich durch sterische Umlagerung der an einem der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome (und zwar an dem α -Kohlenstoffatom) des Isoleucins befindlichen Gruppen. — Vergärt man ein Gemisch von Isoleucin und Allo-Isoleucin bei Ggw. von Zucker mit Hefe, so führt diese nur das Isoleucin in d-Amylalkohol über, während das Allo-Isoleucin fast unangegriffen nach der Gärung zurückbleibt. So gewinnt man aus dem vom d-Valeraldehyd aus erhaltenen synthetischen Prod. einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften mit der aus dem natürlichen Isoleucin durch Behandlung mit Barytwasser und nachfolgender Vergärung dargestellten Aminosäure genau übereinstimmt. Krystallform und Löslichkeit des Iso- und Allo-Isoleucins, wie ihrer Salze ist genau die gleiche, das optische Drehungsvermögen ist hingegen wesentlich verschieden. Das d-Isoleucin dreht in wss. und salzsaurer Lsg. rechts, das Allo-Isoleucin in beiden Lsgg. links, $[\alpha]_D^{20}$ in Salzsäure = — 36,95°, in wss. Lösung = — 14,4°. d-Isoleucin schmeckt deutlich bitter, Allo-Isoleucin dagegen süß. — Die Nomenklatur betreffend, wäre das Allo-Isoleucin genauer mit dem Namen d-Allo-Isoleucin, bzw. d'-Allo-Isoleucin zu bezeichnen. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß das Isoleucin die erste bisher mit Sicherheit bekannte natürliche Aminosäure mit 2 asymm. C-Atomen ist, von denen das eine durch Verzweigung der C-Kette gebildet wird. Diese Konfiguration bedingt eine gewisse Beständigkeit der optischen Aktivität des Isoleucins in allen seinen Derivaten wie in seinen Abbauprodukten.

Experimenteller Teil. d-Amylamin aus d-Isoleucin. 12 g reines d-Isoleucin wurden im Fraktionierkolben mit kleiner Flamme vorsichtig direkt erhitzt; bei ca. 140° beginnt unter CO_2 -Entw. die Abspaltung eines farblosen Öls, dessen Hauptmenge zwischen 200—220° übergeht. Das Destillat (8 g) wurde nach Zusatz von NaOH mit Wasserdampf destilliert. Die wss. Lsg. des Amins gab mit HCl angesäuert zur Trockne verdampft einen krystallinischen in k., absol. A. l. Rückstand; aus dem salssauren Salz mit KOH frei gemacht und durch Dest. über

Na gereinigt. Das aktive Amylamin (Ausbeute 5 g), farbloses, scharf ammoniakalisch riechendes Öl ($K_{\text{res.}}$ 94—96°) hat $D^{17.5}$ 0,7542, $[\alpha]_D^{25} = -2,56^\circ$, enthielt also ca. 56% des Racemkörpers beigemengt. Gibt mit NESSLERS Reagens eine weiße, emulsionsartige, in farblose Kryställchen übergehende Fällung. — Platinchloriddoppelsalz, $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, goldgelbe, rhombische Blättchen, zers., ohne zu schmelzen, bei 240°. — Schwefelsaures d-Amylamin, $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$, glänzende, farblose Blättchen, ll. in W., schwerer l. in A., beständig. Bei 260° Bräunung, zers., ohne zu schmelzen, gegen 295°. — Salzsaures d-Amylamin, weiße, äußerst hygroskopische Krystallmasse; F. (bei 100° getrocknet) 174—175°. Auch in konz. Lsgg. optisch-inaktiv. — Isoleucinimid, $(C_5H_{11}NO)_2$. Die nach Abspaltung des Amylamins hinterbleibende, bei 320° sd. Fl. erstarrt beim Abkühlen zu einer strahligen Krystallmasse; wurde durch Waschen mit Ä. gereinigt (2,3 g). Krystallisiert aus A. in feinen Nadelchen; sintert von 275° an, schmilzt unter Gelbbraunfärbung bei 280—281°. Die alkoh. Lsg. dreht schwach rechts. Fast unl. in W., Ä., CS_2 , Lg.; ll. in Eg., A., Methyl-, Amylalkohol, schwerer l. in Bal., Toluol, Aceton, Essigester. Von Chlf. leicht aufgenommen. Von k., konz. H_2SO_4 leicht gel., daraus durch W. unverändert fällbar. Erst beim längeren Kochen mit HCl geht es in Lsg.; das daraus gewonnene Prod. (wahrscheinlich ein Gemisch dem Leucyl-leucin isomerer Isoleucinisoleucine) schmilzt bei 256—257°. — d-Alloisoleucin aus d-Isoleucin. 5 g reines Isoleucin wurden in $\frac{1}{4}$ l. h. gesättigter Barytlsg. eingetragen, die Fl. 20 Stdn. im Autoklaven auf 180° erhitzt. Nach Entfernung des Baryts beim Eindampfen gewonnene und aus A. umkrystallisierte Substanz schm. bei 270—271°, $[\alpha]_D^{25}$ in wss. Lsg. = 0,10° (l = 2), Löslichkeit in W. von 20° 1 : 24,96. In 20%iger HCl $[\alpha]_D^{25} = +4,41$ ($p = 4,66$). Die Reindarstellung des d-Alloisoleucins aus dem vorliegenden Gemisch gelang durch Vergärung mit Hefe in Ggw. von Zucker. — Das d-Alloisoleucin krystallisiert, wie das d-Isoleucin in farblosen, dünnen Blättchen, u. Mk. keilförmig zugespitzte Stäbchen oder Platten, F., im geschlossenen Röhrchen, 280—281°, unter Schäumen. 1 Tl. löst sich in 34,2 Tln. W. von 20°. 0,2855 g d-Alloisoleucin in W. gel. 9,7615 g Lsg. % Gehalt 2,92. Drehung im 2 dm-Rohr bei 20°, Na-Licht $-0,83^\circ$ $[\alpha]_D^{25} = -14,21^\circ$. 0,4892 g d-Alloisoleucin in 20%iger HCl gel. 10,7097 g Lsg. % Gehalt 4,57. D. 1,094. Drehung im 2 dm Rohr bei 20°, Na-Licht $-3,68^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = -36,80^\circ$. — Synthese des Isoleucins. d-Valeraldehyd. Zur Darst. des optisch-aktiven Valeraldehyds wurden 100 g optisch-aktiver Amylalkohol bis zum beginnenden Sieden erhitzt, in die sd. Lsg. vorsichtig eine Lsg. von 57 g Natriumdichromat, 80 g konz. H_2SO_4 in 300 g W. eingetropf, das Sieden etwa $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt, das übergehende Destillat in konz. Natriumdisulfidlg. aufgefangen und der aus der Bisulfidverb. freigemachte Valeraldehyd durch wiederholte Destillation gereinigt ($K_{\text{res.}}$ 90—92°), Ausbeute ca. 15 g. α_D^{25} des frisch destillierten Valeraldehyds im 0,5 dm-Rohr = $+8,84^\circ$, D^{20} 0,8068, also $[\alpha]_D^{25} = +21,91$ und für den reinen d-Valeraldehyd $[\alpha]_D^{25} = +23,56^\circ$. Scharf getrocknet, unter vollständigem Luftabschluß ist er lange Zeit haltbar; an der Luft geht er unter Abnahme von Drehung sehr bald in die d-Valeriansäure über. — Zur Synthese eines Gemisches von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin wurden 15 g optisch-aktiver Valeraldehyd in 200 ccm Ä. gel., mit 12 g feingepulvertem Cyankalium und darauf tropfenweise unter häufigem Umschütteln und Kühlung mit 15 ccm HCl (D. 1,19) versetzt. (Ähnliches Verf. bewährte sich auch bei der Darst. des rac. Leucins.) Die vom Salzkückstand dekantierte äth. Lsg. hinterließ nach Verdunsten im Vakuum ca. 22 g eines Öls, das mit 30 ccm 10%igem alkoh. NH_3 vermischt, 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, dann die Lsg. unter Kühlung mit 100 ccm konz. HCl versetzt, nach 24 Stdn. nach weiterem Zusatz von 200 ccm verd. HCl auf dem Wasserbad erwärmt, dann 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, im Vakuum eingedampft; der so

erhaltene gelbliche Krystallrückstand wurde wiederholt mit k., absol. A. ausgezogen. Der alkoh. Extrakt liefert ca. 12 g fast rein weißes Rohprod. der Leucine, woraus 10 g methylalkohollösliches Cu-Salz von der Zus. und Eigenschaften des Isoleucinkupfers dargestellt wurden. Die aus dem Cu-Salz isolierte Aminosäure (7,5 g) erwies sich in allen ihren Eigenschaften als ein Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin. — Die Reingewinnung des d-Alloisoleucins und die Überführung des d-Isoleucins in d-Amylalkohol aus dem synthetischen Gemisch gelingt nach demselben Verf. wie beim umgelagerten natürlichen d-Isoleucin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2538—62. 8/6. [26/4.] Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) RONA.

H. N. Morse, J. O. W. Frazer u. F. M. Rogers, *Der osmotische Druck von Glucoselösungen in der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers*. Vff. zeigen, daß Glucoselsgg. sich analog wie Rohrzuckerlsgg. (vgl. S. 41) verhalten, da sie in der Nähe des E. des Lösungsmittels osmotische Drucke ausüben, welche die für dieselben Temperaturen berechneten Gasdrucke erheblich übersteigen. Die ermittelten osmotischen Drucke weichen von den berechneten Gasdrucken in ungefähr demselben Grade ab, wie die beobachteten EE. solcher Lsgg. (mol. Depression $1,92$) von den mit Hilfe des Wertes $1,85$ berechneten. Auf Grund dieser Folgerung erscheint es nun von Wichtigkeit, die osmotischen Drucke der Lsgg. solcher Substanzen zu messen, bei denen die beobachtete molekulare Gefrierpunkterniedrigung ca. $1,85$ beträgt. Es ist im voraus anzunehmen, daß solche Lsgg. in der Nähe des E. des W. osmotische Drucke ausüben werden, die mit den berechneten Gasdrucken mehr übereinstimmen, als die von Glucose und Rohrzucker. Zum Schluß weisen Vff. auf die Unrichtigkeit der verbreiteten Anschauung hin, daß der osmotische Druck schneller und genauer nach der Gefrierpunktmethode bestimmt werden könne, als durch direkte Messungen. (Amer. Chem. Journ. 37. 558—95. Juni. [27/3.] Johns Hopkins Univ.) ALEXANDER.

E. Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke*. In Fortsetzung seiner früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 501; C. 1907. I. 1029) bestimmte Vf. die *Wirkung von Säuren und Basen auf die Koagulationsgeschwindigkeit einer 5%igen Stärkelösung*. Er fand das Gesetz von HARDY und PERRIN bestätigt, daß bei gleicher H-Konzentration die gleiche koagulierende Wrkg. auftritt. Die koagulationsbeschleunigende Kraft wächst bis zu einer Grenzkonzentration, oberhalb deren eine Gerinnung nicht mehr eintritt; je stärker die S. dissoziiert ist, desto geringer ist diese Grenzkonzentration. Bringt man auf 100 ccm Stärkelsg. 4 mg H⁺, was folgenden Säuremengen entspricht:

HCl: 4,05, HBr: 4,10, HNO₃: 4,15, HClO₄: 4,25, CCl₃CO₂H: 4,30, H₂SO₄: 4,70, CCl₃CO₂H: 8,25, H₃PO₄: 24,5, H₃AsO₄: 32,7 mg,

so ist bei allen die Gerinnungsgeschwindigkeit die gleiche. Ein Überschuß von Ionen und Neutralkoleinen wirkt aber der Gerinnung entgegen.

In ähnlicher Weise ergab sich bei Basen eine Verminderung der Koagulationsgeschwindigkeit, abhängig von der OH⁻-Konzentration. Die verzögernde Wrkg. des KOH ist am stärksten; dann folgen Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NH₃. Baryt bildet eine Ausnahme, da er stärker als Kalk dissoziiert ist und im Gegensatz zu den anderen Basen und den Barytsalzen bei geringem Zusatz plötzliche Gerinnung zeigt, die bei weiterem Zusatz wieder schwindet und u. erst bei höherer Konzentration stabil wird. Wasserrzusatz bewirkt Auflösung.

Die Koagulationszeiten nehmen bei sinkender Säurekonzentration zu, bei sinkender Alkalikonzentration ab. Schwache SS., wie CO₂, H₃BO₃, organische SS.,

Siliciumwolframsäure u. Phosphorwolframsäure, die auf Eiweiß stark koagulierend wirken, sind auf Stärke ohne Einfluß.

In W., dessen H⁺- und OH⁻-Konzentration gleich ist, wird reine Stärke in lösliche verwandelt, während die lösliche allmählich in die geronnene übergeht. Die äußerst geringen Mengen der H⁺ im W. und in Alkalien, bei denen noch Gerinnung eintritt, lassen die Wrkgg. der Diastase und der Toxine bezüglich der Quantität des katalytischen Stoffes weit hinter sich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1366—68. 17/6.)
LÖB.

H. Guillemard, *Über die Alkylierung der Metalicyanide*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences C. 1907. I. 1186.) Nachzutragen ist folgendes. *Cadmiumcyanid* bildet mit C₂H₅J bei 120° eine geringe Menge von Carbylamin, zwischen 120 und 150° ein Gemisch von Nitril u. Carbylamin und oberhalb 150° ausschließlich Nitril. — Mit Kaliumsulfocinat bildet das *Quecksilbercyanid* weder Carbylamin, noch Nitril; es entwickelt sich Cyan, u. gleichzeitig destilliert eine geringe Menge einer Fl. von den Eigenschaften der Isocyanäureester. — Im Anschluß hieran erörtert Vf. die Konstitution der Cyanide u. kommt dabei zu folgenden Schlüssen. Die Metalicyanide sind als Isocyanide zu betrachten. Unter dem Einfluß von Alkylierungsmitteln bilden sie Carbylamine, die sich indessen leicht isomerisieren, wenn die Rk. nicht einer gewissen Anzahl von Bedingungen entspricht. Auf diese Weise verschwindet bei den Cyaniden der Begriff der Tautomerie, und nur die Erscheinungen der Isomerie bleiben bestehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 530—35. 20/4.)
DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo und E. Carapelle, *Über die Konstitution der Cyansäure*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 184—98. — C. 1906. II. 1723.)
ROTH-Cöthen.

F. Carlo Palazzo und A. Tamburello, *Über einige Derivate der Fulminsäure*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 1—45. — C. 1907. I. 26.)
ROTH-Cöthen.

Luigi Mascarelli u. Ugo Ascoli, *Über die Existenz von Additionsprodukten zwischen aromatischen Nitroderivaten und Quecksilberhalogensalzen*. Die Arbeit enthält die von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 459; C. 1906. II. 1832) angekündigten Bestst. HgCl₂ ist in Äthylurethan, E. 47,3°, Kp. 183,5°, monomolekular und ergab kryoskopisch n. Zahlen für das Mol.-Gew., gef. 254—257, ber. 271. — *p*-Nitrotoluol, CH₃C₆H₄NO₂, ergab in Äthylurethan kryoskopisch die Zahlen 138—139, ber. Mol.-Gew. 137. Die Verb. zwischen Sublimat und *p*-Nitrotoluol ist in Äthylurethan vollständig in die Komponenten gespalten. Vf. teilen sodann graphisch und tabellarisch die von ihnen gefundenen Daten der Sättigungskurven von a) Nitrobenzol mit HgCl₂ und HgBr₂, von b) *p*-Nitrotoluol mit HgCl₂ u. HgBr₂, c) *m*-Nitrotoluol und d) *o*-Nitrotoluol mit HgCl₂ und HgBr₂, e) *p*-Nitranisol mit HgCl₂ und HgBr₂, sowie f) α -Nitronaphthalin mit HgCl₂ und HgBr₂ mit. (Gaz. chim. ital. 37. I. 125—43. 7/3. 1907. [Aug. 1906.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

R. Ciusa u. C. Agostinelli, *Über die Additionsverbindungen der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen aromatischen Stickstoffsubstanzen*. II. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. I. 214—18. — C. 1906. II. 1249.)
ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Chemische Wirkungen des Lichtes*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 201—3. — C. 1906. II. 1054.)
ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Über die Bildung und über das Verhalten des Thiobenzanilids*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 203—8. — C. 1907. I. 28.)
ROTH-Cöthen.

J. Bishop Tingle und Marshall P. Cram, *Darstellung der Anilinderivate der*

Bernstein- und Phthalsäure. Succinamid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} > \text{NC}_6\text{H}_5$ (vgl. MENTSCHUTKIN,

LIEBIGS Ann. 162. 166), entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn ein Gemisch aus 45 g der S. und 40 g Anilin im Paraffinbade in einer kleinen Retorte 3–4 Stdn. lang auf 140–150° erhitzt und das entstandene Anil nach erfolgter Einw. schnell über freier Flamme destilliert wird. Zur Überführung in *Succinamidsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (MENTSCHUTKIN, l. c.), ist 10–15 Minuten langes lebhaftes Kochen mit wenig überschüssigem Kalkwasser erforderlich. — *Succinamidid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ (vgl. LAURENT und GERHARDT, LIEBIGS Ann. 68. 29, MENTSCHUTKIN, l. c.), kann leicht durch 5-tägiges Erhitzen von 50 g Succinamidsäure mit 40 g Anilin auf 180° am Rückflußkühler erhalten werden. Ausbeute 24,8% der Theorie.

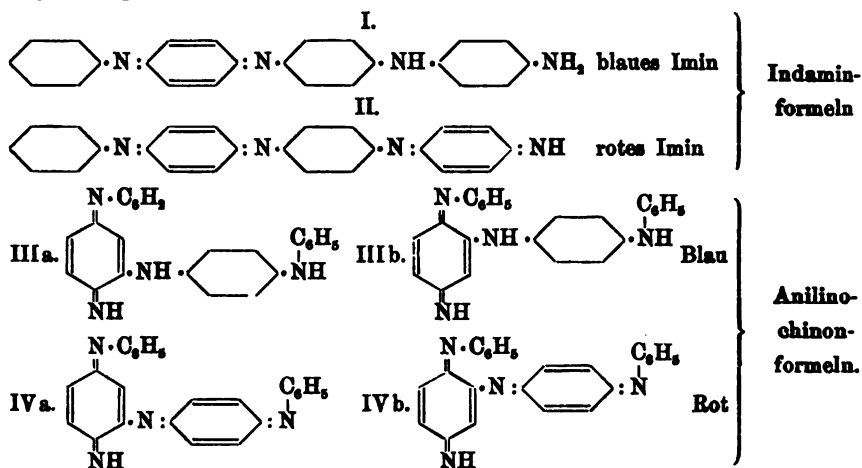
Phthalamil (F. 203–206°) (vgl. ZINCKE und COOKSEY, LIEBIGS Ann. 255. 375) wurde durch 2-tägiges Erhitzen von 200 g Phthalsäure, 112 g Anilin und 500 g Eg. dargestellt. — *Phthalamidsäure* (F. 164°) entsteht, wenn 10 g Phthalsäure und 14,6 g Anilin (ca. 2,25 Mol.) 22 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden. Beim Schmelzen geht es in Phthalamil über. — *Phthalamidid*, F. 232–233°, wurde nach der von ROGOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1442; C. 97. II. 275) angegebenen Methode aus Phthalylchlorid und Anilin dargestellt. Vers., es auf analogem Wege wie Succinamid darzustellen, führten nicht zu befriedigenden Resultaten, weil das Anilid ziemlich unbeständig ist und besonders auch bei Ggw. von freiem Anilin leicht in Phthalamil übergeht. — *Phthalylchlorid* wurde durch 8-stdg. Erhitzen äquimol. Mengen Phthalsäureanhydrid und PCl_5 auf 120–170° dargestellt. POCl_3 wurde dann bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck ($K_{p_{120}}$ ca. 47°) destilliert. Dem Umstande, daß das Rohprod. unter vermindertem Druck destilliert wurde, schreiben es Vff. zu, daß ein von isomeren Substitutionsprodd. und Phthalyltetrachlorid, deren Abscheidung Schwierigkeiten bereitet (vgl. CLAUS und HOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1187, GRAEBE, LIEBIGS Ann. 238. 329), freies Prod. erhalten wurde. (Amer. Chem. Journ. 37. 596–609. Juni 1907. [Des. 1906.] JOHNS HOPKINS UNIV.) ALEXANDER.

Richard Willstätter und Charles Watson Moore, *Über Anilinschwars. I.* (XIII. Mitteilung über Chinoide; XII. Mitteilung: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1432; C. 1907. I. 1498.) 1. Chinonphenyldiimin. Nach CARO (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1896. II. 119) führt die gemäßigte Oxydation des Anilins in k., wss.-alkal. Lsg. zu einem chinoiden Derivat des p-Aminodiphenylamins, das sich durch Säuren in einen unl. grünen Farbstoff, das alte Emeraldin, verwandelt; das nämliche Oxydationsprod. erhielt CARO bei Einw. von PbO_2 auf die Suspension von p-Aminodiphenylamin in W. Es war demnach als Chinonphenyldiimin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}$, anzusprechen. Das Chinonphenyldiimin wird von W. schon in der Kälte hydrolysiert zum Chinonphenylmonoimin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$. Unter den Bedingungen der Oxydation nach CARO wird aus dem Diimin etwa gerade die Hälfte Monoimin gebildet, im molekularen Gemisch krystallisieren beide Imine homogen zusammen in gelben Nadeln; bei der Reduktion entsteht aus diesem CAROschen gemischten Imin ungefähr gleich viel p-Oxy- und p-Aminodiphenylamin. — Das Chinonphenyldiimin erhält man bei Einw. von trockenem Ag_2O auf die äth. Lsg. des p-Aminodiphenylamins; es ist bräunlichgelb, die Phenylgruppe hat also die Farbe erheblich vertieft; man kann es aus den wss. Lsgg. in den ersten Minuten unversehrt aussalzen, dann beobachtet man den Übergang in das gemischte Imin von CARO.

2. Polymerisation des Chinonphenyldiimins. Auch das Chinonphenyldiimin polymerisiert sich bei Einw. von SS. oder beim Aufbewahren des Chlorhydrats zu einem dunkelgrünen, emeraldinartigen Prod., das die Vff. als *Emeraldin* bezeichnen, und das im reinen Zustand blau ist und die Formel $C_{24}H_{12}N_4$ hat. Die blaue Emeraldinbase (Asurin) läßt sich zu einem roten Chinonimin $C_{24}H_{12}N_4$ oxydieren, beide Imine geben bei der Reduktion dieselbe Leukobase $C_{24}H_{22}N_4$, die nicht weiter reduziert werden kann.

3. Sauerstoffderivate des Emeraldins. Auch die polymeren Imine der Emeraldinreihe können (wie Chinonphenyldiimin in -monoimin) in Verbb. übergehen, in denen ein :NH durch :O ersetzt ist. Bei der Oxydation des Emeraldins in Benzollsg. durch PbO_2 tritt neben dem roten Imin eine ähnlich gefärbte, schwächere Base auf, die nicht mit $1/10$ -n. H_2SO_4 reagiert u. so vom roten Emeraldinderivat abgetrennt werden kann. Dieses Nebenprod. der Formel $C_{24}H_{11}ON_3$ gehört einer Reihe an, die mit den Emeraldinbasen korrespondiert. Es läßt sich zu einer Leukobase $C_{24}H_{21}ON_3$ reduzieren, die durch Ag_2O zuerst zu einem blauen Imin, dem eigentlichen Analogon des Emeraldins, dann wieder zum roten Imin oxydiert wird. Die Vff. bezeichnen diese Verbb. als erste Reihe von O-Derivaten des Emeraldins. — Läßt man auf eine äquimolekulare Mischung von p-Oxy- und p-Aminodiphenylamin H_2O_2 einwirken, so entsteht das Salz einer Base $C_{24}H_{11}ON_3$, also wiederum Emeraldin mit 1 Atom O an Stelle von NH. Die Base ist auch zu einem H-ärmeren, roten Imin oxydierbar und liefert eine Leukobase. Diese drei Verbb. sind äußerst ähnlich mit den vorher genannten, aber wohl nicht mit ihnen identisch, und die Vff. beschreiben sie als zweite Reihe von O-Derivaten des Emeraldins. — CAEOS gemischtes Imin muß bei der Polymerisation ein solches O-haltiges Emeraldin geben.

4. Konstitution der Emeraldine. Bei der Polymerisation des Chinonphenyldiimins muß die :NH-Gruppe eines Moleküls in den Kern eines zweiten eingreifen. Möglich bleiben dann 2 Auffassungen für Emeraldin und sein rotes Oxydationsprod.:



So gut in allem übrigen gerade die Anilinochinonformeln den Beobachtungen gerecht werden und auch die O-haltigen Derivate mit der Gruppe C : O an Stelle von C : NH erklären, so wird das Ausbleiben einer Azinringschließung doch besser durch die Indaminformeln erklärt. Eine Entscheidung ist vorläufig nicht zu treffen.

V. Polymerisation der Emeraldinbasen zum Schwarz. Emeraldin gilt

bis jetzt als Zwischenglied des Anilinschwartzprozesses. Tatsächlich ist nicht es selbst, sondern nur sein rotes Oxydationsprod., $C_{14}H_{12}N_4$, imstande, sich unmittelbar in Schwarz umzuwandeln. Das rote Imin polymerisiert sich beim Schmelzen, beim Kochen mit SS., beim Stehenlassen mit verd. SS. in der Kälte, beim Kochen mit W. und besonders bei kurzem Erhitzen mit W. im Einschlußrohr zu unl. schwarzen Prodd., welche die Vff. als *Polymerisationsschwarz* bezeichnen. Emeraldin selbst wird, wenn Polymerisation eintritt, zu gleichen Teilen in seine Leukobase und in das polymere Derivat des H-ärmeren Imins gespalten. — Die Präparate des Anilinschwartz zeigen je nach den Bedingungen des Entstehens Unterschiede in der Löslichkeit, in der Farbe der Lsgg. und in der Zus. Das beim Erhitzen mit W. im Rohr entstehende Polymerisationsschwarz hat die Zus. $(C_8H_{4.5}N)_x$. Es ist sehr ähnlich dem Anilinschwartz von A. MÜLLER (C. 71. 228), NIETZKI (Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. 58. 227. [1879]) und von GUYARD (Bull. Soc. Chim. Paris 25. 58. [1876]), aber nicht identisch mit ihm. Noch weiter als dieses eine Polymerisationsschwarz vom MÜLLERSchen Anilinschwartz abweicht, differieren voneinander die auf verschiedene Weise aus dem roten Emeraldininmin gebildeten polymeren Prodd. Aber auch die nach verschiedenen Vorschriften gewonnenen Sorten von Anilinschwartz kann man nicht für identisch halten, es gibt eine ganze Anilinschwartzgruppe.

Den Satz SCHOLLS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3426; 40. 934; C. 1903. II. 1278; 1907. I. 1133) bestätigend, führt auch bei den hier beschriebenen Derivaten die teilweise Umwandlung der chromophoren Gruppen in auxochrome eine Farbvertiefung herbei. Chinonphenyldiimin wird durch Polymerisation halbchinoid, dabei wird Gelb zum Dunkelblau. Die Oxydation des Emeraldins zum doppelt chinoiden Imin bewirkt Aufhellung von Blau zu Rot. Das rote Imin wird wieder halbchinoid bei der Polymerisation zum Schwarz, seine Farbe geht dabei über in tiefstes Violett, das Molekül von Anilinschwartz stellt eine vertiefende Wiederholung der halbchinoiden blauen Emeraldinbase dar.

In bezug auf die *Konstitution des Anilinschwartz* ergeben sich nachstehende Folgerungen: Die Formel, bisher als $(C_8H_5N)_{x-1}$ angenommen, muß in Anbetracht des Hervorgehens aus Emeraldin ein einfaches Multiplum von C_{14} enthalten. Da sich nicht Emeraldin, $C_{14}H_{12}N_4$, selbst, sondern die Base $C_{14}H_{10}N_4$ in Schwarz umwandelt, so erscheint auch Anilinschwartz als $(C_8H_{4.5}N)_x$, worin x mindestens gleich 8 ist, entsprechend der einfachsten möglichen Formel: $C_{64}H_{36}O_8$. Die Mittelwerte von NIETZKIs Analysen widersprechen diesen Annahmen nicht, und die eigenen Analysen der Vff. stimmen besser für $(C_8H_{4.5}N)$, worüber sie später mitteilen werden.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *p*-Benzochinonmonomethyldiimin (Chinonmonomethyldiimin), $C_7H_2N_2 = HN : C_6H_4 : NCH_3$; aus Methyl-*p*-phenyldiamin in sd. Gasolinlsg. mit getrocknetem PbO_2 . Farblose, dünne Prismen, F. 64–67°, sehr unbeständig; läßt sich aus der Lsg. in PAc. mit W. oder verd. H_2SO_4 vollständig ausschütteln; gibt mit äth. HCl ein grünlisches, dann farbloses Additionsprod.; färbt saure Lsgg. von Anilin u. Dimethylanilin, sowie alkal. Phenollsg. tiefblau, gibt mit Brenzcatechin einen blauvioletten Nd.; färbt die Haut blauschwarz. — Sulfat, farblose Prismen, ll. in W.; gibt beim Erwärmen *p*-Benzochinon. — *Chinonmonophenyldiimin*, $C_{11}H_{10}N_2 = HN : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5$; hellgelbe, zugespitzte Prismen (aus Lg. vom Kp. 60–70° oder besser aus Hexan), F. 88–89°, ll. in A., die Lsg. vers. sich in einigen Stunden, zll. in Ä., wl. in W. (ca. 300 Tln. bei Zimmertemp.); färbt die Haut dunkel. Gibt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 (D. 1,12) Chinon, beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat *p*-Nitrosodiphenylamin. — $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$, braun, l. in W. mit rotbrauner Farbe. — *Imin von Caro*, $C_{12}H_{10}N_2 + C_{11}H_9ON$; goldgelbe Nadelchen, F. 73–74°; bei oftmaligem Krystalli-

sieren aus Hexan läßt sich daraus Chinonphenyldiimin isolieren; die äth. Lsg. gibt mit SnCl_2 u. HCl *p*-Oxydiphenylamin (Krystalle aus Lg., F. 69–70°) und *p*-Aminodiphenylamin (Krystalle aus Lg., F. 74–75°). — Chinonphenylmonoimin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$; rote Prismen (aus Hexan), F. 100–101°.

Reihe des Emeraldins. Emeraldinbase (Bischinonphenyldiimin; Aurin); $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$. B. durch Polymerisation von Chinonphenyldiimin, s. theoret. Teil; entsteht auch aus *p*-Aminodiphenylamin in saurer Lsg. mit FeCl_2 oder am reinsten mittels H_2O , u. mit FeSO_4 als Katalysator. Zur Reindarst. oxydiert man die Leukobase in Acetonlsg. mit Ag_2O . Blaue, mkr. Rosetten zugespitzter Prismen (aus Hexan), krystallisiert aus Bzl. mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol, das beim Erhitzen auf 80°, dann 120° weggeht. F. ca. 165°; ll. in Aceton u. Chlf., l. in ca. 150 Tln. h. A. mit blauer Farbe, swl. in Ä., l. in ca. 150 Tld. k. Bzl., swl. in h. Hexan, in den beiden letzten mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von etwas A. blau wird, die Lsg. in Ä. u. Chlf. ist rötlichviolett, l. in Anilin mit blauer Farbe, die beim Erhitzen in Violett und Rötlichviolett übergeht u. beim Erkalten wiederkehrt, l. in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe. Gibt mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in indifferenten Lsg. das Sulfat (grüne Flocken), wird von H_2SO_4 (D. 1,12) unter B. von Chinon gespalten. — $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$, blaugrüne Flocken, wl. in W. mit grüner Farbe, gibt an Ä. die freie Base ab. — Aus der Base entsteht beim Erhitzen mit W. auf 150–170° neben einem Schwarz die Leukobase des Emeraldins, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$; zur Darst. reduziert man Emeraldin mittels SnCl_2 u. HCl , Sn u. HCl oder besser durch Verreiben mit Phenylhydrazin. Flockig krystallinischer Nd. von mkr. Prismen (aus A. + Phenylhydrazin), F. unscharf 185°, all. in k. Aceton, fast unl. in Ä., wl. in h. A. u. Bzl., oxydiert sich langsam, schneller in der wss. Suspension mit wenig NaOH oder in indifferenten Lsg. mit Ag_2O oder PbO_2 , bei überschüssigem Ag_2O oder PbO_2 entsteht das rote Imin $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$. — HCl -Salz, wl. — Zinnchlorürdoppelsalz, swl. — Sulfat, unl.

Lösungsmittel	Anilinschwarz	Polymerisationsschwarz
Schwefelsäure .	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe.	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe.
Phenol . . .	Beim Verreiben und gelinden Erwärmen schwer löslich mit tiefblauer Farbe. Bei stärkerem Erhitzen wird die Flüssigkeit weniger gefärbt; beim Abkühlen wird sie blaugrün.	Äußerst schwer löslich, färbt blau an, wird beim Erhitzen violett, beim Erkalten wieder blau.
Anilin . . .	Sehr schwer löslich mit violetter Farbe beim Erwärmen.	Äußerst schwer löslich mit violetter Farbe.
Nitrobenzol .	Beim Erwärmen schwer löslich, tiefblaue Farbe. Beim Erhitzen weniger gefärbt, röter.	Beim Erwärmen schwer löslich, etwas violetter. Beim Erhitzen ebenso.
Naphthalin . .	Schwer löslich mit rötlichvioletter Farbe.	Schwer löslich mit rotvioletter Farbe.

— Rotes Imin $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$; Darst. aus der Emeraldinbase in k. benzolischer Lsg. mit trockenem PbO_2 . Rote, seidenglänzende Nadelchen (aus Bzl.), F. 195–196° unter Polymerisation, swl. in Ä. u. sd. Hexan, wl. in h. A. und Aceton, ll. in h. Bzl. und k. Chlf.; die Farbe dieser Lsgg. ist tief gelbstichig rot; ll. in Anilin mit blautichig roter Farbe, die beim Erhitzen in Rötlichviolett umschlägt und beim Erkalten noch blauer violett wird; zers. sich beim Kochen mit 2-n. H_2SO_4 unter Chinonbildung. — $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4 + 3\text{HCl}$; dunkelblaue, flockige Fällung, enthält Cl

aromatisch gebunden. Sulfat, grüne Flocken. — *Polymerisationschwarz*, $(C_6H_4N)_x \cdot (C_6H_5N_2)_y$; unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, wird von SO_2 nicht verändert und von H_2SO_4 (D. 1,12) nicht angegriffen, gibt mit Bichromat und H_2SO_4 Chinon. — $(C_{14}H_{11}N_4 \cdot HCl)_x$, grünlichschwarz. — Polymerisationschwarz gibt bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine *Acetylverb.* Dunkelgrau, unl. in Anilin u. H_2SO_4 . — Über die Löslichkeit des Polymerisationschwarz und die Löslichkeit des Anilinschwarz, vgl. obenstehende Tabelle.

Das Polymerisationschwarz, das man aus dem roten, fein verteilten Imin bei stundenlangem Kochen mit W. unter Rückfluß erhält (vgl. S. 395), ist viel löslicher in H_2SO_4 , Anilin, Phenol etc.

Erste Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins. *Erstes rotes Imin* $C_{14}H_{11}ON_2$ (vgl. S. 394). Dunkelrotbraune, bronzeglänzende, zweiseitig zugespitzte, mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 216–217°, sl. in Chlf. und h. Bzl., ll. in k. Bzl., swl. in Ä. und sd. Hexan, sl. in h. A., swl. in sd. Aceton; die Lsgg. in indifferenten Solvenzien sind tief gelblichrot; ll. in Anilin mit tiefroter Farbe, die beim Kochen violett u. beim Abkühlen rein blau wird, l. in konz. H_2SO_4 mit rein- und tiefblauer Farbe; reagiert etwas mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , polymerisiert sich beim Erhitzen mit W. auf 150–170° zu einem *O-haltigen Polymerisationschwarz*, das wl. in konz. H_2SO_4 mit rein blauer Farbe, fast unl. in Anilin ist und nur ein wenig violett anfärbt. — Sulfat des Imins; blaugrün, zers. sich beim Erwärmen unter B. von Chinon. — Das Imin gibt in Benzollsg. mit Phenylhydrazin in Benzollsg. die *Leukobase* $C_{14}H_{11}ON_2$, mkr. Prismen (aus Lg.), F. unscharf 194–195°, sl. in Aceton, wl. in A. und Bzl., fast unl. in Ä. und PAe., reagiert nicht mit $\frac{1}{10}$ -n. Säuren; gibt mit Luftsauerstoff das halbchinoide, blaue Imin, das sich mit Ag_2O zum roten Imin weiter oxydiert; die Acetonlsg. gibt mit W. u. NaOH ein dunkelblaues Pulver.

Zweite Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins. *Blaues Imin* $C_{14}H_{10}ON_2$ (vgl. S. 394). Man löst je 5 g p-Oxy- und p-Aminodiphenylamin zusammen mit 50 ccm HCl in 1 l h. W., kühlt auf 15–20°, versetzt mit 64 g H_2O , von 3%, und gibt 0,25 g $FeSO_4$ -Lsg. zu. Rosetten blauer Nadelchen (aus Hexan), F. 148–149°, sl. in h. A. und Bzl., in Aceton und Chlf., sl. in Ä., swl. in h. Hexan, die Lsgg. sind rein blau, die äth. und benzolische Lsg. ist blaviolett, die Lsg. in Eg. ist grün, die Lsg. in Anilin kalt blau, wird beim Kochen violett und nach dem Erkalten wieder blau; wird von W. bei 150° teils reduziert zur zweiten Leukobase $C_{14}H_{11}ON_2$, teils polymerisiert zu einem unl. Schwarz; gibt, gelöst in k. Bzl., mit PbO , das zweite rote Imin $C_{14}H_{11}ON_2$, hellrote, lanzett- und weissteinförmige Blättchen mit kupferigem Glanz (aus Bzl.), F. 222–223°, sl. in Chlf. mit etwas blautichiger, tiefroter Farbe, swl. in sd. A., swl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 zunächst mit rötlichvioletter Farbe, die dann blaviolett wird; $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 reagiert nicht. — Sulfat; blaugrün, bildet schon in der Kälte Chinon. — *Zweite Leukobase* $C_{14}H_{11}ON_2$; aus dem blauen Imin $C_{14}H_{10}ON_2$ oder dem zweiten roten Imin $C_{14}H_{11}ON_2$ in Benzollsg. und Phenylhydrazin oder besser krystallisiert aus dem blauen Imin $C_{14}H_{10}ON_2$ beim Erhitzen mit W. auf 150°. Silberglänzende Blättchen, F. 198 bis 200°, wird vom O der Luft, namentlich bei Ggw. von Alkali, leicht oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2665–89. 8/6. [27/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums.)

BLOCH.

Fr. Fichter u. W. Bernoulli, *Die elektrolytische Reduktion des p-Toluolsulfchlorids*. Bei der Reduktion des p-Toluolsulfchlorids in alkoholischer Salzsäure entsteht zuerst p-Toluolsulfensäure, welche sich rasch in das Disulfoxyd umlagert. Setzt man jedoch das von den Höchster Farbwerken als Wasserstoffüberträger empfohlene violette Titanchlorid zu, so entsteht an Nickeldrahtelektroden in guter Ausbeute p-Tolylmercaptan. Dieses geht beim Stehen in Disulfid über, das aus-

krystallisiert u. abfiltriert werden kann. Das entsprechende Reduktionsprod. der Benzolreihe kann auch ohne den Zusatz von Titanchlorid erhalten werden, wenn man *Benzolsulfochlorid* ohne Alkohol in doppelt normaler H_2SO_4 bei 80° reduziert. Bei der p-Toluolverb. ist A. als Lösungsmittel nicht zu umgehen, doch kann durch kräftige Rührung an Bleikathoden aus konz. Legg. ebenfalls im wesentlichen das Mercaptan erhalten werden. Unter den günstigsten Bedingungen ist die Stromausbeute nahezu quantitativ. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 310—12. 7/6. Chem. Inst. Univ. Basel. Abt. 1.) SACKUR.

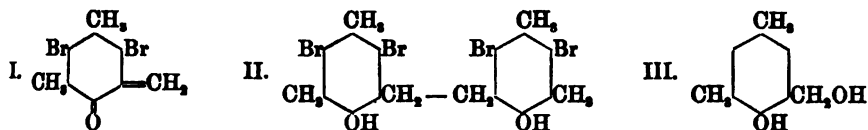
Paul Cohn und Robert Flohn, *Über Kondensationen von Epichlorhydrin mit Phenolen*. Durch Vereinigung von Phenol mit Epichlorhydrin erhält man nicht, wie LINDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2145) angibt, öligen, sondern krystallisierenden *Phenolglycidäther*, welcher mit dem von LIPPMANN aus Phenolnatrium und Epichlorhydrin erhaltenen *Epicycphenylhydrin*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$, identisch ist. Zur Darst. werden molekulare Mengen Phenol in der



doppelten entsprechenden Menge NaOH gel., die molekulare Menge Epichlorhydrin zugesetzt, 1 Stunde turbinert und 24 Stdn. stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus A., Lg. u. PAe. umkrystallisiert; F. 82° ; Mol.-Gew. 156, 166, ber. 150. Dieselbe Substanz erhält man, wenn Epichlorhydrin, Phenol und was. NaOH 1 : 1 (je 1 Mol.-Gew.) zusammengegeben werden, ferner beim 10 Min. langen Kochen von 1 oder 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Epichlorhydrin u. $NaOC_2H_5$ in alkoh. Lsg. und endlich auch aus Dichlorhydrin, Phenol und Alkali: In eine noch warme Lsg. von 60 g KOH in 100 g geschmolzenem Phenol werden allmählich 70 g Dichlorhydrin eingetragen und auf dem Wasserbade erhitzt. Es wird mit Ä. extrahiert; der Ätherrückstand erstarrt nach der Behandlung mit Wasserdampf, wobei 40 g Phenol übergehen. Entgegen den Angaben von RÖSSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 64) entsteht dabei also nicht *Diphenolglycerinäther*; letzterer ist bisher überhaupt nicht erhalten worden. Durch Kochen mit Acetylchlorid in Benzollsg. wird der Phenylglycidäther nicht verändert, ebensowenig durch Erhitzen mit p-Toluidin für sich oder in alkoh. Lsg. in der Bombe auf 180° (vgl. COHN u. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3034; C. 1904. II. 1212). — Werden äquivalente Mengen Tribromphenol, NaOH und Epichlorhydrin geschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen, so bildet sich *Tribromphenolglycidäther*, $C_6H_2OBr_3$, F. 85° . Analog entsteht mit p-Kresol der *p-Kresolglycidäther*, weiße Krystalle aus Bal. und aus A., F. 88° . LINDEMANN hielt die Substanz irrthümlich für *Di-p-kresolglycerinäther*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2597—2602. 8/6. [17/5.] Wien. Chem. Lab. des technolog. Gewerbemuseums.) MEISENHIMER.

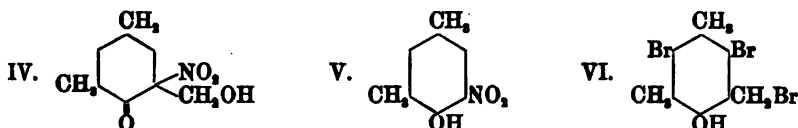
K. Fries und K. Kann, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride*. (21. Mittheilung) *Über o-Pseudohalogenide und o-Methylenchinone aus o-Oxybenzylalkohol*. ZINCKE und HEDENSTRÖM haben kürzlich (LIEBIG'S Ann 350. 269; C. 1907. I. 804) über die Bromierung von o-Kresol berichtet. Die dort dargestellten Abkömmlinge des o-Oxybenzylbromids zeigen große Ähnlichkeit mit denen des p-Oxybenzylbromids und sind echte Pseudobromide, doch verlaufen die typischen Rkk. langsamer als bei den p-Verbb. Die vorliegende Arbeit bezweckt das Studium der bei diesen Rkk. als Zwischenprodd. angenommenen o-Methylenchinone. Es gelang, ein solches Prod., das 2,6-Dibrom-1,3-xylo-4,5-methylenchinon (I.) zu isolieren, das sich durch auffallende Indifferenz gegen die verschiedensten Reagenzien auszeichnet. Bei der Reduktion liefert es Tetrabrom-o,o'-dioxymesityl (II.). Es gelang dagegen nicht,

das einfache *Xylo-o-methylenchinon* zu isolieren, da sich dasselbe sehr schnell zu einer trimolekularen Verb. polymerisiert. Außerdem wurde das Verhalten des *o-Oxyimesitylalkohols* (III.) und seines Dibromderivats gegen salpetrige S. untersucht.



Anstatt des erwarteten Chinitrols (IV.) oder des durch einfache Oxydation entstehenden Aldehyds entsteht unter Abspaltung der Carbinolgruppe das *Nitroxylenol* (V.), wahrscheinlich durch nachträgliche Spaltung des Chinitrols.

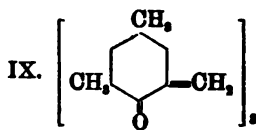
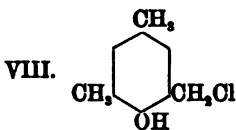
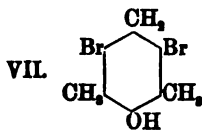
Dibrom-o-oxyimesitylpseudobromid, $C_6H_4Br_2O$ (VI.). Entsteht beim Eingießen



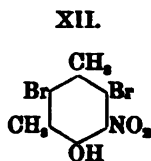
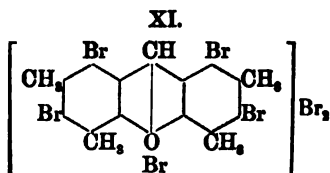
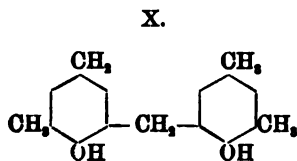
von 6 Tln. Brom in eine sd. Lsg. von 1 Tl. *o*-Oxyimesitylalkohol in 5 Tln. Chlf. Nadelchen aus Bzl. + Bzn. F. 149–150°; ll. in Methylalkohol u. Aceton, sl. in Bzl., Chlf. u. Eg., zwl. in Bzn. Liefert mit wss. Alkali oder Soda eine hochschm. Verb., wahrscheinlich ein Polymeres des weiter unten beschriebenen Dibrom-*o*-methylenchinons. — *Dibrom-o-acetoximesitylbromid*, $C_{11}H_{11}Br_2O$. Aus vorstehendem Bromid mit Essigsäureanhydrid u. wenig H_2SO_4 . Derbe Kryställchen aus Methylalkohol. F. 130°; ll. in Bzl. und Bzn., zwl. in Eg. und Methylalkohol. — *Dibrom-o-oxyimesitylalkohol*, $C_6H_4Br_2O_2$. Aus dem Pseudobromid (10 g) beim Kochen mit 150 ccm Aceton und 70 ccm W. Nadeln aus Bzn. F. 146°; sl. in Bzl., zwl. in Bzn., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Ist im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen, bromfreien *o*-Oxyimesitylalkohol gegen Alkali beständig. — *Dibrom-o-oxyimesitylmethyldiäther*, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Methylalkohol. Nadelchen aus Methylalkohol. F. 66°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Dibrom-o-oxyimesitylacetat*, $C_{11}H_{11}O_2Br_2$. Beim Kochen des Pseudobromids mit Eg. u. Natriumacetat. Krystallwarzen aus Bzn. F. 98 bis 99°; ll. in Chlf., Bzl., Eg. u. A., zwl. in Bzn. Verhält sich gegen Soda u. Alkali wie das Pseudobromid. — *Dibrom-o-acetoximesitylacetat*, $C_{13}H_{13}O_4Br_2$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Prismen aus PAe. F. 99–100°; ll. in Eg. und Bzl., zwl. in Bzn. und PAe. Reduziert man das Pseudobromid in Ä. mit Zink und Salzsäure, so entsteht das normale Reduktionsprod. *Dibrommesitol* (VII.), daneben aber *Tetrabrom-o-dioxydimesityl* (II.), von denen ersteres ll., letzteres wl. in Eg. ist. — *Tetrabrom-o-dioxydimesityl*, $C_{18}H_{11}Br_4O_2$. Derbe Kryställchen aus Eg. F. 261–262°; sl. in A., Bzl. und Chlf.; wl. in Bzn. Entsteht auch beim Kochen des Pseudobromids im Bzl. mit Zinkstaub. — *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{21}O_4Br_4$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Krystalle aus Bzl. F. 245°. — *Dibrommesitol*, $C_6H_4Br_2O$. Nadeln aus Bzn. F. 157°. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{13}Br_2O_2$. Krystalle aus Bzn. F. 103°. — *2,6-Dibrom-1,3-xylo-5,4-methylenchinon*, $C_6H_4Br_2O$ (I.). Aus 10 g *Dibrom-o-oxyimesitylbromid* in 40 ccm Ä. + 100 ccm Bzn. beim längeren Schütteln mit 100 ccm einer 10%igen Natriumacetatlsg. Derbe, schwefelgelbe Prismen aus Bzn. F. 168°; ll. in Bzl., zwl. in Bzn. u. Eg., wl. in Methylalkohol. Beständig gegen wss. Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe. Aus der Lsg. fällt W. ein weißes, amorphes Prod. Bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen amorphe, hochschm. Prodd. Wird

von sd. Eg., A. etc. nicht verändert. HBr wirkt nicht ein. Löst man 5 g der Verb. in 100 ccm Ä. und reduziert mit Zinkstücken und konz. HCl, so entsteht *Tetrabrom-o-dioxydimesityl*, $C_{12}H_{10}Br_4O_2$ (II.). Derbe Kryställchen aus Bzn. F. 261 bis 262°.

o-Oxyimesitylpseudochlorid, C_7H_7ClO (VIII.). Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von *o-Oxyimesitylalkohol* in 4 Tln. Bzl. Nadeln aus PAe. F. 58°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert mit wss. Aceton den Mesitylalkohol zurück, mit Methyl- und Äthylalkohol anscheinend Äther des Mesitylalkohols, mit Reduktionsmitteln amorphe Körper. Das entsprechende Xylomethylenchinon konnte nicht erhalten werden. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit 10%iger Sodalsg. entsteht ein *polymeres Xylo-o-methylenchinon*, $C_{17}H_{10}O_2$ (IX.). Weiße Nadeln aus Bzl. +



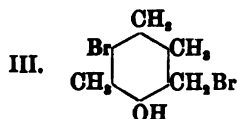
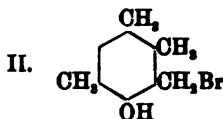
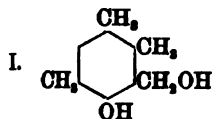
Bzn. F. 198–199°. Wird von wss. Alkali nicht angegriffen; ll. in Bzl., zwl. in Eg. und A., wl. in Bzn. Kocht man 5 g *o-Oxyimesitylalkohol* mit 100 ccm 3%iger Natronlauge, so entsteht *Di-as-m-xylenolmethan*, $C_{17}H_{12}O_2$ (X.). Nadeln aus Bzn. F. 146°; zll. in Eg., Bzl., Chlf., zwl. in Bzn. — *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{12}O_4$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. F. 86–87°. Dasselbe *Dirylenolmethan* entsteht auch aus 10 g *as-m-Xylenol* in 40 ccm A. mit 8 ccm 35%iger Formaldehydlsg. und 25 ccm konz. HCl. Versetzt man 5 g *Dirylenolmethan* in 50 ccm Chlf. mit 15 g Brom, so erhält man neben *Dibrom-o-oxyimesitylbromid* ein *Perbromid*, $C_{17}H_{12}Br_8O_2$, wahrscheinlich ein Xanthoniumderivat von der Formel XI. Rote, blauschillernde, flache Nadeln. F. 190°. Fast unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Versetzt man eine Lsg. von *o-Oxyimesitylalkohol* in 15 Tln. Eg. mit einem großen Überschuß von Natriumnitrit, so entstehen gleichzeitig *5-Nitro-1,3,4-xylenol* (V.) (mit Wasserdämpfen flüchtig) und ein *Nitroxylolalkohol* (unflüchtig). Erstere Verb. $C_6H_5NO_2$ hat den F. 78°. Die zweite Verb. $C_6H_{11}NO_2$ bildet Nadeln vom F. 97° aus Methylalkohol oder Bzn. Na- u. K-Salz sind ll. in W. und intensiv rot gefärbt. — *Diacetylverb.* $C_{17}H_{12}NO_6$. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. F. 74°. Behandelt man *Dibrom-o-oxyimesitylalkohol* mit salpetriger S., so entsteht unter Verdrängung der Carbinolgruppe *Dibromnitroxylol*, $C_6H_4Br_2NO_2$ (XII.). Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 158°; zll. in den meisten



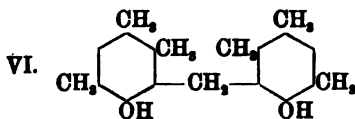
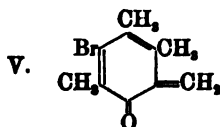
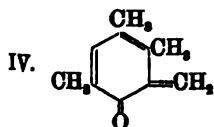
Lösungsmitteln. NH_4 -Salz, tiefrot, wl. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{14}Br_2NO_4$. Krystalle aus verd. Eg. F. 90°. (LIEBIGS Ann. 353. 335–56. 18/5. [27/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke u. C. v. Hohorst, *Über o-Pseudobromide und o-Methylenchinone aus o-Oxyisodurylalkohol*. (22. Mitteilung.) Der *o-Oxyisodurylalkohol* (*4-Pseudocumenol-3-carbinol*) (I.) liefert normal reagierende Pseudobromide (II. u. III.). Dieselben zeichnen sich dadurch aus, daß sie leicht die entsprechenden *o-Isodurylen-*

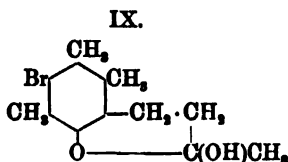
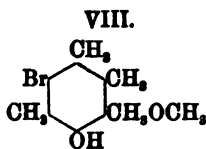
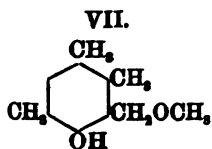
chinone (IV. und V.) neben deren Polymeren liefern. Die o-Methylenchinone erwiesen sich auch hier als sehr indifferente Körper und zeigen vor allen Dingen im Gegensatz zu den p-Methylenchinonen kein Additionsvermögen. Die o-Methylenchinone können danach bei den Umwandlungen der o-Pseudobromide nicht als Zwischenprodukte angenommen werden.



o-Oxyisodurylalkohol (4-Pseudocumenol-3-carbinol) (I.). Aus 12 g Pseudocumenol und 10 ccm 35%ig. Formaldehydlsg. mit 5 g Kalk in 30–40 ccm W. bei 50°. Weiße Nadeln aus Bsn., F. 91–92°. Liefert mit Natriumnitrit Nitroverb., die noch nicht näher untersucht sind. — *Diacetylverb.* $C_{14}H_{18}O_4$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 50–51,5°; II. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Kocht man *o*-Oxyisodurylalkohol mit 10 Tln. 5%ig. Natronlauge, so entsteht *o*-Dipseudocumenolmethan, $C_{18}H_{24}O_2$ (VI.). Dieselbe Verb. entsteht auch aus 2,8 g Pseudocumenol in 10 ccm A., 2 g 35%ig. Formaldehydlsg. und 6 ccm konz. Salzsäure. Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 171–172°; II.



in Ä. und Aceton, swl. in A., Bzl. und Eg., wl. in Bsn. Liefert mit Alkali ein wl. Salz. Liefert mit Brom ein tiefrotes *Perbromid*, das sich in h. Aceton farblos löst. — *Diacetylverb.* $C_{14}H_{18}O_4$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Blättchen aus A.; F. 130–131°; II. in Ä. und Aceton, swl. in A. und Bzl. Leitet man in eine Lsg. von 5 g Oxyisodurylalkohol in 50 g Bzl. oder in 25 g Eg. HBr ein, so entsteht *o*-Oxyisodurylpseudobromid, $C_{10}H_{13}BrO$ (II.). Weiße Nadeln aus Bsn.; F. 107–107,5°; II. in Ä., Bzl., Eg., swl. in Bzn. Liefert mit h. W. unter Abspaltung von Formaldehyd *o*-Pseudocumenolmethan. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die vorher beschriebene Diacetylverb. des Oxyisodurylalko-



hol. Mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 entsteht die *Acetylverb.* des Pseudobromids, $C_{14}H_{18}BrO_4$. Weiße Nadeln; F. 127–128°; II. in Aceton und Bzl., swl. in Ä., A., und Eg., wl. in Bzn. — *o*-Oxyisodurylpseudochlorid, $C_{10}H_{13}ClO$ (analog II.) entsteht analog. Weiße Nadeln; F. 99–100°; II. in Ä., Bzl. und Eg., swl. in Bzn. — *Acetylverb.* des Pseudochlorids, $C_{14}H_{18}ClO_4$. Weiße Nadeln; F. 116–117°. — *o*-Oxyisodurylmethyläther, $C_{11}H_{16}O_2$ (VII.), entsteht beim Kochen des Pseudobromids mit 10 Tln. Methylalkohol. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 44–45°; II. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. *Acetylverb.* Fl. — *o*-Oxyisodurylacetat, $C_{12}H_{16}O_4$, entsteht aus dem Pseudobromid (5 g) beim Kochen mit Eg. (10 g) und Natriumacetat (1 g). Weiß. Nadeln aus Bzn. oder verd. Eg.; F. 57–58°; II. in

A., Bzl., Eg. und Bzn. — *o*-Isodurylenchinon, $C_{10}H_{10}O$ (IV.), entsteht gleichzeitig mit ihrem Polymeren beim Schütteln von 10 g Pseudobromid in 100 ccm Ä. mit 3%ig. Natronlauge. Gelbe, anscheinend monokline Prismen aus Methylalkohol; F. 128–129°; ll. in Ä., Bzl., swl. in Bzn. u. A. Wenig reaktionsfähig. In konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe und unter B. amorpher Prodd. l. Wandelt sich in Lag. im Sonnenlicht in harsige Prodd. um. — *Polymeres o*-Isodurylenchinon, $(C_{10}H_{10}O)_n$. Fast farblose, rhombische Tafeln aus Bzn.; F. 173–174°; ll. in Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in Methylalkohol.

6-Brom-*o*-oxyisodurylpseudobromid, $C_{10}H_{10}Br_2O$ (III.). Entsteht am besten, wenn man 5 g *o*-Oxyisodurylalkohol in 25 ccm HBr-gesättigtem Eg. gelinde erwärmt und nach einiger Zeit 4 ccm Brom zusetzt. Weiße Nadeln aus Bzn.; F. 111–112°; ll. in Ä., A., Chlf., Aceton, swl. in k. Bzn. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$. Mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Nadeln oder Blättchen aus Bzn.; F. 135–136°; ll. in Ä., A., Bzl., swl. in Bzn. — *6*-Brom-*o*-acetoxyisodurylacetat, $C_{14}H_{17}BrO_4$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Weiße Nadeln aus Bzn.; F. 88–88,5°; ll. in Ä., A., Bzl., swl. in Bzn. — *6*-Brom-*o*-oxyisodurylacetat, $C_{11}H_{11}BrO_3$. Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Eg. und Natriumacetat. Rhombische Tafeln aus Bzn.; F. 91–92°; ll. in Ä., A., Bzl., swl. in Bzn., unl. in Alkali. — *6*-Brom-*o*-oxyisodurylmethyläther, $C_{11}H_{11}BrO_2$ (VIII.). Aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Methylalkohol. Weiße Nadeln mit Bzn.; F. 94–94,5°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{17}BrO_2$. Mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Nadeln aus Bzn.; F. 63–64°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *6*-Brom-*o*-isodurylenchinon, $C_{10}H_{10}BrO$ (V.). Entsteht gleichzeitig mit dem Polymeren, wenn man 10 g Pseudobromid in 100 ccm Ä. mit 3%ig. Natronlauge schüttelt. Gelbe, rhomboedrische Krystalle aus Bzn.; F. 155°; ll. in Bzl. und Chlf., swl. in Ä., wl. in Bzn. und A. Sehr indifferent. In äth. Lag. im Sonnenlicht geht es anscheinend in ein *bimolekulares Brom-o-isodurylenchinon*, $(C_{10}H_{10}BrO)_2$?, über. Weiße Nadelchen aus Aceton; F. 142–142,5°; ll. in Bzl. und Chlf., unl. in Alkali. — *Trimolekulares Brom-o-isodurylenchinon*, $(C_{10}H_{10}BrO)_3$. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F. 255–257°; wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Bzl. Ganz indifferent. Kocht man 10 g Pseudobromid mit 100 ccm Aceton und 25 ccm W., so entsteht *6*-Brom-*o*-oxyisodurylalkohol, $C_{10}H_{11}BrO_2$, u. ein Acetonkondensationsprod. Ersterer bildet weiße Nadeln aus Bzl.; F. 128–129°; ll. in Ä., A., Eg.; swl. in Bzl., wl. in Bzn., l. in Alkali. Liefert mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 die oben beschriebene Diacetylverb. Das *Acetonkondensationsprodukt*, $C_{18}H_{17}BrO_2$ (IX.), ist in Alkali unl. Prismen oder Rhomboeder aus A.; F. 81–82°; ll. in Ä., Bzl., Eg., swl. in A. und Bzn. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{17}BrO_4$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Weiße Nadeln aus A.; F. 86–87°; ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. (LIEBIGS Ann. 353. 357–79. 18/5. [27/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Chr. Jensen, *Über die Fluorescenz einiger salicylsaurer Präparate unter der Einwirkung der β - und γ -Strahlen des Radiums*. Durch Zufall hat der Vf. gefunden, daß *Salipyrin* unter der Einwirkung von Radium stark fluoresciert. Das gleiche Verhalten zeigen ähnlich konstituierte Verbh., besonders die salicylsauren Salze der Metalle. Zur quantitativen Unters. der Fluorescenzfähigkeit wurden mit der betreffenden Substanz bestrichene Kartonstreifen im Dunkeln mit einem Bariumplatinocyanfärstreifen als Normale photometriert und auf einer Millimeterskala so lange verschoben, bis sie mit diesem gleiche Helligkeit zeigten. Aus dem Abstände des Mittelpunktes der Flächen von dem Radiumpräparat konnte dann die relative Helligkeit berechnet werden. Wider Erwarten konnte diese Methode bei einiger Übung u. gut ausgeruhtem Auge mit recht großer Genauigkeit angewendet werden.

Der durchschnittliche Messungsfehler betrug nicht mehr als etwa 1%. Es ergab sich, daß *Salipyrin*, *Salicylamid* und die *salicylsauren Salze* des Ba, Cd, Sr u. Zn das stärkste Fluorescenzvermögen von allen untersuchten Stoffen besitzen, u. zwar übertrifft *Salipyrin* das Bariumplatinocyanür um etwa das 4,8-fache. Die Fluorescenz wird im wesentlichen durch die β -Strahlen hervorgerufen, die α -Strahlen waren abgeblendet. Die durch Röntgenstrahlen erzeugte Fluorescenz geht der durch β -Strahlen erzeugten nicht parallel. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 187—94. [5/3.] Hamburg. Phys. Staatslab.) SACKUR.

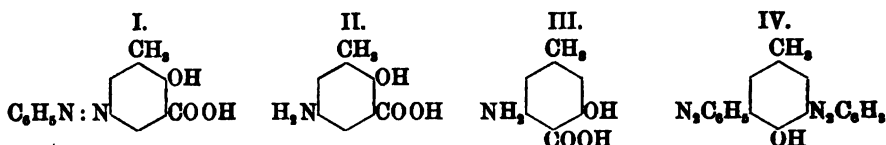
B. Bondi, *Synthese der Salicylursäure*. Zwecks Aufbau der *Salicylursäure* aus *Salicylsäure* und Glykokoll wurde zunächst das Hydrasid u. Azid der *Salicylsäure* nach STRUVE u. RADENHAUSEN (Journ. f. prakt. Ch. 52. 227) dargestellt; das Azid läßt sich nun in alkal. Lsg. mit Glykokoll nach folgender Gleichung verbinden:



Salicylsäurehydrasid, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$. — 30,4 g frisch dest. *Salicylsäure*-ester (Kp. 117°) werden mit 14,7 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt; nach 2 1/4 Stunden beginnt die Krystallisation, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem harten Krystallkuchen. Ausbeute 30 g. Aus 95%igem A. umkrystallisiert, F. 147°. — *Salicylursäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. — 3 g *Salicylsäurehydrasid* werden in 20 ccm n.- HNO_3 in 50 ccm W. gel., durch tropfenweises Zufügen von 20 ccm n. NaNO_2 -Lsg. in die eiskühlte Lsg. entsteht das Azid der *Salicylsäure*. Dasselbe besteht aus Krystallblättchen von su Tränen reizendem Geruch. Das feuchte Azid wird portionenweise in eine gekühlte Lsg. von 1,6 g Glykokoll in 20 ccm n. NaOH u. 50 ccm W. eingetragen. Nach weiterem Zufügen von 23 ccm n. NaOH tritt völlige Lsg. ein. Die mit Ä. ausgeschüttelte Fl. wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit Essigester ausgeschüttelt. Aus dem Essigester fallen beim längeren Stehen Krystalle von einer nach Umkrystallisieren aus A. bei 230—231° schmelzenden Substanz; diese ist wl. in A., Essigester, Aceton, Ä., Bzl., Chlf. — Der Essigester wird durch Absaugen von diesen Krystallen getrennt, abdestilliert, der Rest im Vakuum getrocknet. So erhält man 2,5 g einer sich fettig anführenden, farblosen Krystallmasse. Zur Reinigung wurde die alkoh. Lsg. (1 g in 3 ccm A.) mit 30 ccm h. Bzl. gemischt und gekocht. Beim Abkühlen gewinnt man lange, seidenglänzende, beim Zerreiben stark elektrisch werdende Nadeln. F. bei 170°, bei 165° beginnt zu sintern. Die trübe Schmelze wird erst bei 171 bis 172° völlig klar. Ll. in A., Methylalkohol, Essigester, Aceton. Wl. in k., gut l. in sd. W. Geht beim Erhitzen mit W. in das hochschm. Prod. über. — Wl. in Bzl., Ä., PAa., Chlf. — *Ag-Salz der Salicylursäure*, aus sd. W. umkrystallisiert, feine, kurze Nadeln. In den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln fast unl. Einige Stunden mit HCl gekocht, erhält man die reine *Salicylsäure*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 170—76. 20/6. [19/5.] Wien. Med.-chem. Lab. d. Wiener allgem. Poliklinik.) ROMA.

Ernesto Puxeddu und Enrico Maccioni, *Azoderivate einiger Kresotinsäuren*. In Fortführung der Unterss. von PUXEDDU (Gas. chim. ital. 36. II. 87; C. 1906. II. 1058) haben Vff. neue Azoderivate der Kresotinsäuren dargestellt, die leicht rein zu erhalten waren. Sie sind l. in verd. Alkalien, besonders in der Wärme, unl. in W. und in verd. Mineralsäuren, l. in H_2SO_4 und organischen Solvenzien und geben mit Phenylhydrazin die entsprechenden Amino-oxyssäuren. Abgesehen von dem Benzolazo- u. p-Toluolazo-derivat der o-Kresotinsäure sind die neuen Azoverbb. auffallenderweise kl. in Alkalicarbonaten. Die Struktur der Azoverbb. bedarf noch in mancher Hinsicht der Aufklärung.

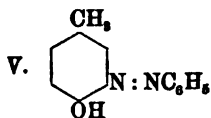
Experimenteller Teil. *Benzolazoderivat der o-Kresotinsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$ (Formel I.). Man behandelt 20 g Anilin mit 60 ccm rauchender HCl, diazotiert mit



55 ccm 20%ig. $NaNO_2$ u. gießt die Diazolsg. in 30 g o-Kresotinsäure, F. 164–165°, in 180 ccm 20%ig. NaOH. Gelbrote Schuppen, F. 199°, ll. in A., Ä., Chlf., l. in verd. Alkalien u. Alkalicarbonaten, l. in H_2SO_4 ; reagiert energisch mit rauchender HNO_3 , färbt konz. HCl rot und gibt, in absolut äth. Lsg. mit FeCl, eine weinrote Färbung, die auf Zusatz von neuem Ferrisalz sich bräunt. Na-Salz, aus der Lsg. der S. in verd. NaOH beim Durchleiten von CO_2 . Nadelförmige, prismatische Krystalle, F. über 300°, unl. in Alkalicarbonaten, l. in Alkalien. Mit überschüssigem Phenylhydrazin liefert die S. (5 g) die entsprechende Aminoxyssäure (Formel II.), F. unter Zers. gegen 267°, nach NIETZKI u. RUPPERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3476) F. über 300°. — *o-Toluolazoderivat der o-Kresotinsäure*, $C_{15}H_{14}O_5N_3$. B. Wie die entsprechende Benzolazoverb., ausgehend vom o-Toluidin. Gelbgrünes Pulver (aus A.), u. Mk. sehr feine Krystalle, bei 210° schm. u. bei 212° sich zers., l. in organischen Solvenzien, unl. in verd. HNO_3 . Liefert mit Phenylhydrazin die schon beschriebene Aminoxyssäure. Das isomere *p-Toluolazoderivat* bildet ein gelbrotes Pulver (aus verd. A.), F. 195°, das entsprechende β -Naphthylazoderivat ein braunes, fast schwarzes Pulver, $C_{18}H_{14}O_5N_3$, F. 229°, fast unl. in Alkalicarbonaten.

Benzolazoderivat der m-Kresotinsäure, $C_{14}H_{11}O_5N_3$. B. Man diazotiert 10 g Anilin in 30 ccm konz. HCl nach vorheriger Kühlung mit 33 ccm 20%ig. $NaNO_2$ u. gibt die Diazolsg. zu einer Lsg. von 15 g m-Kresotinsäure, F. 176–177°, in 90 ccm 20%ig. NaOH. Dunkelgelbe, prismatische Nadelchen (aus A.), F. 216°, unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, besonders in A., l. in verd. Alkalien, etwas l. in Carbonaten. Na-Salz, $C_{14}H_{11}N_3O_5Na$, prismatische Nadelchen, F. über 300°, l. in organischen Solvenzien. Mit Phenylhydrazin liefert die S., allerdings langsamer als das o-Isomere, die bereits von NIETZKI u. RUPPERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3476; C. 91 I. 59) beschriebene entsprechende δ -Aminosäure (Formel III), weiße M., F. 266°. Das homologe *o-Toluolazoderivat der m-Kresotinsäure*, $C_{15}H_{14}O_5N_3$, bildet ein gelbliches Pulver, F. 212°, l. in Alkalien, etwas l. in Carbonaten (Na-Salz, gelbgraue M.), das entsprechende *p-Derivat*, $C_{15}H_{14}O_5N_3$, kleine, rote Nadeln (aus verd. A.), F. 225°, l. in A., Bsn., Ä. und das β -Naphthylazoderivat, gelbgrünes, amorphes Pulver, F. 237°. Mit Phenylhydrazin liefern diese Azoverbb. sämtlich das entsprechende δ -Aminoderivat.

Einw. des Diazoniumsalzes auf die p-Kresotinsäure. Man behandelt 20 g Anilin mit 10 ccm HCl und diazotiert mit 105 ccm 20%ig. $NaNO_2$ und gießt die Diazolsg. in 30 g p-Kresotinsäure, F. 150–151°, in 180 ccm 20%ig. NaOH. Man erhält so a) ein *Diazo-p-kresol*, $C_{11}H_{10}ON_2$, wohl der Formel IV. tiefrote, nadelförmige Prismen, F. 180°, l. in organischen Solvenzien, l. in verd. Alkalien mit Rotviolett-färbung; färbt sich mit konz. HCl blau, u. b) *Monoazo-p-kresol* (Formel V), gelbe Schuppen (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 131), F. 107–108°, ll. in A., Chlf. und Bsn. (Gas. chim. ital.



37. I. 68–82. 12/2. 1907. [18/9. 1906.] Cagliari. K. pharmaceut. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Ernest Fourneau, *Über die Oxyaminosäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences

138. 766; C. 1904. I. 1195.) *Phenyldimethylaminomilchsäure*, $C_{11}H_{15}O_2N \cdot H_2O = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot COOH$, durch 24-stdg. Erhitzen von 42 g Phenylchlormilchsäure mit 150 ccm einer 25%ig. Lsg. von Dimethylamin in Bzl. u. Entfernen des gebildeten Dimethylaminchlorhydrats durch Aceton, Würfel aus 90%ig. A., beginnt bei 145° zu schm., wird bei 150° unter Gasentw. wieder fest und zers. sich dann völlig gegen 205°, unl. in Chlf. und Aceton, swl. in A., sl. in W., reagiert Lackmus gegenüber neutral. Na-Salz, Nadeln aus absol. A., F. 144°. $Cu \cdot C_{11}H_{15}O_2N$, hellblaue Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, verwandelt sich bei längerem Kochen der wss. Lsg. oder beim Trocknen vor 100° in das unl., dunkelblaue, wasserfreie Salz. — Chlorhydrat des *Methylesters*, $C_{11}H_{15}O_2NCl$, durch Esterifizierung der S. mittels Holzgeist und HCl-Gas, Nadeln aus Aceton + absol. A., F. 175° unter Zers., ll. in W. und A. — Chlorhydrat des *Äthylesters*, $C_{13}H_{19}O_2NCl$, Nadeln, F. 197°. $C_{13}H_{19}O_2NCl \cdot AuCl_3$, dunkelgelbe Blättchen aus sd. W., F. 162°, wl. in W., ll. in A. Pt-Salz, sl. in W., zers. sich bei 203°, ohne zu schm. Der aus dem Chlorhydrat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte freie Äthylester siedet unter 24 mm Druck unzers. bei 170—171°. Das aus dem Chlorhydrat des Äthylesters u. Benzoylchlorid in Ggw. von $NaHCO_3$ dargestellte *Benzoylderivat*, $C_{20}H_{25}O_4NCl$, krystallisiert aus A. + Ä. in Nadeln, F. 172—173°, l. in A., wl. in Aceton und W., und zeigt anästhesierende Wrkg.

Läßt man Dimethylamin in Benzollsg. in unzureichender Menge auf *Phenylchlormilchsäureäthylester* einwirken, so erhält man ein Gemisch von Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid, Phenylchlormilchsäuredimethylamid u. Phenylglycid-säureäthylester, während bei der Einw. von überschüssigem Amin lediglich das erste der drei Prodd. entsteht. — *Phenylchlormilchsäuredimethylamid*, $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot CON(CH_3)_2$, große Blättchen aus verd. A., F. 140°, unl. in Ä. u. kaltem W., wl. in kaltem Bzl., l. in A., unl. in SS. u. Alkalien, sehr beständig gegen letztere, geht beim Erhitzen mit Dimethylamin im Rohr auf 130° in Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid über. — *Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid*, $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, Nadeln aus W., F. 148°, ll. in A. u. Chlf., wl. in Ä. u. W., bläut Lackmuspapier, krystallisiert unter gewissen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen aus Ä. in großen, sentimeterlangen Krystallen mit 1 Mol. W., welches bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. $C_{11}H_{15}O_2N_2 \cdot HCl$, prismatische Krystalle aus A. + Ä., F. 210°. Pt-Salz, orangefarbene Nadeln aus A., F. 118°, ll. in W., wl. in A. $C_{13}H_{19}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, kanariengelbe Krystalle aus verd. A., F. 81°, zersetzt sich oberhalb 110°, swl. in W., ll. in A. — *Benzoylderivat*, $C_{20}H_{25}O_4N_2$, Tafeln aus Aceton, F. 156°, unl. in W., l. in Chlf. und sd. A. Das Chlorhydrat des Benzoylderivats bildet lange Krystallbüschel von bitterem Geschmack und stark saurer Rk., F. 200° unter Zers., das Pt-Salz hellrote Blättchen, F. 180°. — Der *Phenylglycid-säureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot COOC_2H_5$, bildet sich in beträchtlicher Menge neben Phenylchlormilchsäuredimethylamid u. wenig Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid, wenn nur 1 Mol. Amin auf 1 Mol. Ester genommen wird. Durch Einw. von überschüssigem Amin geht der Glycidester vollständig in Phenyldimethylaminomilchsäuredimethylamid über.

In analoger Weise entsteht aus Diäthylamin und Phenylchlormilchsäureester *Phenyldiäthylaminomilchsäurediäthylamid*, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 92—93°, leichter l. als das Dimethylaminoderivat, bzw. *Phenylchlormilchsäurediäthylamid*, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 149°.

Aus Monomethylamin und Phenylchlormilchsäureäthylester erhält man *Phenylmethylaminomilchsäuremethylanid*, $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NHCH_3) \cdot CO \cdot NHCH_3$, Nadeln aus Aceton, F. 153°, swl. in Bzl., unl. in PAe., ll. in h., swl. in k. Aceton, ll. in h. A. u. Chlf. $C_{11}H_{15}O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$, Krystalle aus A., erweichen

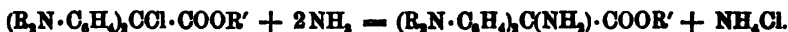
bei 192°, schm. gegen 215° unter Zers., l. in W. Als Nebenprod. entsteht *Phenylchlormilchsäuremethyramid*, Nadeln aus A. + Ä., F. 141°. — *Jodmethylat*, Prismen, F. 205° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 549—58. 20/5. Untersuchungs-lab. d. Firma POULENC FRÈRES.) DÜSTERBEHN.

R. Ciusa, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus RCH:CH·CH:CH·CO·R*. (Gas. chim. ital. 37. I. 209—13. — C. 1906. II. 1842.) ROTH-Cöthen.

Henri de Béville, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die cyclischen Alkyldienketone*. (Vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 971; C. 1906. I. 1827.) Durch die Publikation von KOHLER (Amer. Chem. Journ. 37. 369; C. 1907. I. 1538) veranlaßt, berichtet Vf. über die vorläufigen Ergebnisse seiner Verss. Aus C_6H_5MgJ u. aktivem Benzyliden-m-methyleyclohexanon erhielt Vf. ein krystallinisches *Prod.*, $C_{16}H_{22}O$, F. 135° u. eine farblose, angenehm riechende *Flüssigkeit* vom Kp.₁₀. 160—162°, welcher wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{22}$ zukommt, aus n. Propylmagnesiumjodid und Benzyliden-m-methyleyclohexanon die beiden *Verbb.* $C_{11}H_{14}O$, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 84°, u. $C_{17}H_{22}$, Fl., Kp.₁₄. 180 bis 184°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1221—22. [3/6.]) DÜSTERBEHN.

James Ernest Marsh und Robert de Jersey Fleming Struthers, *Dijodcampher*. Bei der Einw. von *alkal. Mercurijodidjodkalium* auf *Campher* entsteht ein *Mercuriderivat des Camphers*, unl. in W., l. in A., das mit Jod in Mercurijodid und *Dijodcampher* übergeht. Letzterer bildet gelbe Krystalle, F. 108°, l. in A., Bzl., Chlf., PAe. und ist in Chlf. rechtsdrehend; er ist in fester Form beständig, wird aber in Lag. durch Licht unter Abspaltung von Jod zers. (Proceedings Chem. Soc. 23. 119. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

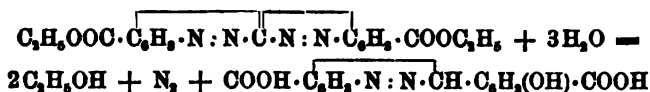
A. Guyot, *Synthese der Auramine mit Hilfe der Oxalsäureester*. Versetzt man die indigoblauen Lagg. der neutralen Salze der *Tetraalkyldiaminodiphenylglykolsäureester* (S. 143) mit NH_3 , so fällt nicht das korrespondierende freie Hydrol, sondern ein *Tetraalkyldiaminodiphenylaminoessigester* aus:



Diese neuen *Verbb.* sind nichts anderes als exocarboxylierte Leukauramine. Sie lösen sich wie die Leukauramine in Eg. mit intensiv blauer Farbe und kondensieren sich mit den tertiären aromatischen Aminen unter Austritt von NH_3 zu *Triphenylmethanderivaten*. So entsteht durch kurzes Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Dimethylanilin und Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigester in Eg.-Lag. auf dem Wasserbade in quantitativer Ausbeute *Hexamethyltriaminotriphenyllessigester* (S. 144). Durch Oxydation der diesen Tetraalkyldiaminodiphenylaminoessigestern zugrunde liegenden freien SS. in schwach alkal. Lag. mit verd. Ferrieyankaliumlag. erhält man augenblicklich die korrespondierenden *Auramine*. Zur Oxydation ist Ferrieyankalium der von ALBRECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1408) vorgeschlagenen HNO_3 vorzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1219 bis 1220. [3/6.]) DÜSTERBEHN.

H. Duval, *Über einen neuen Bisasotypus*. Der *Diaminodiphenylmethandicarbon-säureäthylester* (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 341; C. 1906. I. 936), erhalten durch Reduktion der korrespondierenden Nitroverb. mit $SnCl_2$ in alkoh. Lag., diazotiert sich n. in stark saurer Lag. und bei niedriger Temperatur, bildet dagegen, wenn die Fl. nicht genügend sauer, oder die Temperatur nicht niedrig genug ist, eine Bisazoverb., den *Bisazodiphenylmethandicarbon-säureäthylester* von der Formel:

$C_6H_5OOC \cdot C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \cdot COOC_6H_5$; gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 280° unter Zers., swl. in den organischen Lösungsmitteln. Durch Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 auf 150° wird der Ester gemäß der Gleichung:



in *Asodiphenylmethanoxycarbonensäure*, hellgelbe Nadeln aus Pyridin, unl. in den organischen Lösungsmitteln und den Mineralsäuren, durch Erhitzen mit HCl im

Bohr auf 150° in *Asodiphenylmethanchlordicarbonensäure*, $COOH \cdot C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH \cdot C_6H_5Cl \cdot COOH$, verwandelt. Na-Amalgam reduziert die Asodiphenylmethanoxycarbonensäure zur korrespondirenden, farblosen Hydrazoverb., welche bei der Einw. von HgO die Azoverb. regeneriert, C_6H_5J ist ohne Wrkg. auf die letztere, Essigsäureanhydrid überführt sie in ein Monoacetylderivat.

Asodiphenylmethanoxycarbonensäureäthylester, Nadeln aus Bzl., F. 204°, unl. in NH_3 , den Alkalicarbonaten und Mineralsäuren, l. in den Ätzalkalien, färbt sich mit $FeCl_3$ blau. — *Acetylderivat des Asodiphenylmethanoxycarbonensäureesters*, F. 218°, färbt sich mit $FeCl_3$ nicht. — *Asodiphenylmethanchlordicarbonensäureäthylester*, F. 151° (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1222—24. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Th. Bucherer und Franz Seyde, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salse auf aromatische Amino- und Hydroxyverbindungen*. (IV. Mitteilung.) Nach der Disulfitmethode (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 345; C. 1904. II. 1501) läßt sich Benzylamin aus benzylierten α -Naphthylaminsulfosäuren frei von Nebenprodd. u. in guter Ausbeute darstellen; Dibenzylamin ist anscheinend unter Verwendung von α -Naphthylaminsulfosäuren nicht erhältlich. Für die Gewinnung von Piperazin empfiehlt sich die Anwendung der entsprechenden ll. Dinaphthylsulfosäuren. — Die Darst. arylsubstituierter β -Naphthylamine mittels der Sulfitmethode unter Verwendung von β -Oxynaphthoesäure erwies sich als einer großen Ausdehnung fähig u. ist auch in solchen Fällen durchführbar, in denen die bisherigen Methoden wegen der erforderlichen hohen Temperaturen versagen. — Durch die Anwendung der Sulfitrk. zur Konstitutionsaufklärung von Naphthalinderivaten wurde die Richtigkeit der bisherigen Annahmen über die Beziehungen zwischen Nigrotinsäure, Dioxynaphthalinsulfosäure G u. Aminonaphtholsulfosäure γ gezeigt.

Experimentelles. Darst. von Benzylamin. *1,4-Naphthylaminsulfosäure* kondensiert sich in Sodalg. mit 1 Mol. Benzylchlorid bei 90—95° zu *Benzyl-1-naphthylamin-4-sulfosäure*, $C_{17}H_{15}O_3SN$; büschelige Krystalle (aus h. verd. H_2SO_4) oder weißgelbe Nüdelehen (aus viel h. W.). Das Na-Salz bildet weiße Nadeln. — In Na-Acetatlsg. führt die Rk. in der Hauptsache ebenfalls zu Benzyl-naphthionsäure; nebenbei erfolgt geringfügige Abspaltung der Sulfogruppe und B. von *Dibenzyl- α -naphthylamin*, $C_{24}H_{21}N$; weiße Nadeln (aus b. A.); die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. $C_{24}H_{21}N \cdot HCl$, weißes, krystallinisches, durch W. zersetzliches Pulver. — *1,4,7- und 1,4,8-Naphthylaminindisulfosäure* liefern mit 1 Mol. Benzylchlorid in Sodalg. *1,4,7- u. 1,4,8-Benzyl-naphthylaminindisulfosäure*, die rein nicht erhältlich sind. — Dibenzyl-naphthylaminsulfosäure ist durch Einw. von $2\frac{1}{2}$ Mol. Benzylchlorid auf Naphthionsäure in sd. Acetatlsg. nicht darstellbar, ebensowenig die Dibenzylderivate der 1,4,7- und 1,4,8-Naphthylaminsulfosäure. — Die Umkoechung der benzylierten Naphthylaminsulfosäuren erfolgt durch längeres Erhitzen mit 15 Mol. Disulfit, bis durch Kombination mit p-Nitrodiazobenzol keine Abnahme des Ausgangsprod. u. keine Zunahme der Naphtholsulfosäure mehr beobachtet wird. Benzyl-naphthion-

säure gibt 70%, 1,4,7-Benzyl-naphthylamin-disulfosäure 77,4%, die 1,4,8-Verb. 74,4%, *Benzylamin*. Die benzylierten Disulfosäuren lassen sich in kürzerer Zeit (7 Stdn.) umkochen als die schwerer l. Benzyl-naphthylamin-monosulfosäure (12 Stdn. bei 125° im Autoklaven).

Verss. zur Darst. von Piperazin. Die unter verschiedenen Bedingungen versuchte Darst. eines Kondensationsprod. aus Naphthionsäure und Äthylenbromid gelang nicht. — *Di- α -naphthylpiperasin* ist mit Disulfit weder durch Erhitzen am Rückflußkühler, noch im Rohr auf 125–150° in Piperasin- u. α -Naphthol spaltbar. Sehr geringe Mengen von *Piperasin* entstehen durch Spaltung der aus Dinaphthylpiperazin mit Monohydrat erhältlichen Sulfosäure mit Disulfit im Rohr bei 140–160°.

Darst. arylierter β -Naphthylamine. Durch 15 stdg. Kochen von 39 g β -Naphthol-6,8-disulfosäure mit 10,8 g p-Phenylendiamin, 100 ccm W. und 120 ccm 36%iger Disulfitlösung entsteht *p-Aminophenyl- β -naphthylamin-6,8-disulfosäure*, $C_{16}H_{14}O_4N_2S_2$; gelbliche, mkr. Nadelchen (aus W.), sl. in h., weniger l. in k. W. $Na \cdot C_{16}H_{13}O_4N_2S_2$, Krystalle (aus verd. HCl). — Mit p-Aminophenol entsteht analog *p-Oxyphenyl- β -naphthylamin-6,8-disulfosäure*, $C_{16}H_{14}O_5N_2S_2$. $Na \cdot C_{16}H_{13}O_5N_2S_2$, weißgelbe Nadelchen (aus h. konz. HCl), sl. in W. Auch das neutrale Na-Salz ist all. in W. — β -Naphthol-3,6-disulfosäure reagiert infolge der hindernden Wrkg. der o-ständigen Sulfogruppe auch bei 125–150° im Autoklaven nicht mit Anilin oder p-Phenylendiamin u. Disulfit. β -Naphthol-6-sulfosäure gibt mit $\frac{1}{2}$ Mol. p-Phenylendiamin u. Disulfit ein Prod., dessen Zus. zwischen Di- u. Mononaphthyl-p-phenylendiamin liegt. — *Acetyl-p-aminophenyl- β -naphthylamin-6-sulfosäure*, $C_{17}H_{14}O_4N_2S$, aus p-Aminophenyl- β -naphthylamin-6-sulfosäure u. Acetanhydrid bei 50–60°; ll. in W.; gibt mit p-Nitrodiazobenzol einen violetten, unbeständigen Azofarbstoff. $Na \cdot C_{17}H_{13}O_4N_2S$, bläulichgelbes, krystallinisches Pulver.

2-Oxy-3-naphthoesäure reagiert im Gegensatz zu β -Naphthol sehr leicht mit aromatischen Aminen und Disulfit unter Abspaltung des Carboxyls. Durch 6- bis 8-stdg. Erhitzen von 25 g in Alkali gel. β -Oxynaphthoesäure mit 25 g p-Toluidin u. 350 g 36%ig. Disulfit auf dem Wasserbad erhält man *p-Tolyl- β -naphthylamin*, $C_{11}H_{11}N$; weiße, glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 102–103°; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — Analog entstehen: *m-Tolyl- β -naphthylamin*, $C_{11}H_{11}N$; weiße Nadelchen (aus A.-W.), F. 67–68°; ll. in h., weniger l. in k. A. mit blauer Fluorescenz; ll. in Bzl., Aceton, Lg., Ä. — *o-Tolyl- β -naphthylamin*, $C_{11}H_{11}N$; büschelige Säulchen (aus Lg.), F. 105°; sl. in Bzl., Aceton, Ä., Chlf., A., Lg. HCl-Salz; Krystalle, l. in A. mit blauer Fluorescenz. — *m-Xyl- β -naphthylamin*, $C_{10}H_{11}N$; durchsichtige, rhombische Säulen (aus Lg.), F. 40°; sl. in organ. Lösungsmitteln. HCl-Salz, mkr. rhombische Täfelchen, l. in A. mit blauer Fluorescenz. — *p-Methoxyphenyl- β -naphthylamin*, $C_{11}H_{11}ON$; weiße, lanzettförmige (aus A.) oder rhombische (aus h. Lg.) Blättchen, F. 104°; ll. in Bzl., Ä., h. A. u. h. Lg., weniger l. in k. A. u. Lg.; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — *o-Methoxyphenyl- β -naphthylamin*, $C_{11}H_{11}ON$; kugelig angeordnete Blättchen (aus h. A.-W.), F. 68°; sl. in organ. Lösungsmitteln. HCl-Salz, krystallinisch, l. in A. — *p-Äthoxyphenyl- β -naphthylamin*, $C_{12}H_{13}ON$; glänzende, weiße Blättchen (aus Lg.), F. 95°; ll. in Bzl., Aceton, Chlf., h. A. und Lg., weniger l. in k. Lg. u. A.; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau.

m-Aminotolyl- β -naphthylamin, $C_{11}H_{11}N_2$; rötliches Krystallpulver (aus viel h. Lg.), F. 95°; sl. in Bzl., A., Ä., Aceton, swl. in k., besser l. in h. Lg. HCl-Salz, weiße, an der Luft violett werdende Nadelchen (aus h. verd. HCl), F. 205° unter Zers. — *p-Aminophenyl-2-aminonaphthalin*, $C_{16}H_{14}N_2$; glänzende Nadelchen (aus Lg. oder Bzl.-Lg.), F. 94°; sl. in Bzl., Aceton, Ä., A., in letzterem mit blauer Fluorescenz; swl. in k., besser l. in h. Lg.; etwas l. in h. W. — $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$, aus der Base u. verd. HCl; farblose, beim Aufbewahren grün werdende Nadelchen (aus W.), F. gegen 240° unter Zers.; etwas l. in sd. W. — $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, entsteht durch Ein-

eiten von HCl in die Bal.-Lsg. der Base; F. 240°; ll. in w. W., beim Erkalten scheidet sich das Monohydrochlorid aus. Ll. in A. mit blauer Fluorescenz; färbt sich beim Aufbewahren grün. — *Acetyl-p-aminophenyl-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{19}ON_2$, aus der Base und Acetanhydrid in wss. A. bei 50°; strahlige Stäbchen (aus Bsl.), F. 160°; l. in A. — Die Darst. der entsprechenden Diacetylverb. gelang nicht. — Wendet man bei obigen Verss. statt der β -Oxynaphthoesäure β -Naphthol an, so erfolgt Kondensation nur, wenn man tagelang am Rückflußkühler erhitzt und durch Zusatz von NaCl bei Siedetemperatur auf 103–104° bringt.

Anthranilsäure gibt mit in A. gel. 2,3-Oxynaphthoesäure u. Disulfit *Naphthyl-anthranilsäure*, $C_{17}H_{15}O_5N$; Nadelchen (aus A.), F. 208°. — 5-Aminosalicylsäure gibt β -Naphthyl-5-amino-o-oxybenzoesäure, $C_{17}H_{15}O_5N$; gelbe Nadeln (aus A.) oder viereckige, mkr. Blättchen (aus h. Bsl.), F. 176°; ll. in A., Bsl., Aceton, wl. in Lg.; fast unl. in k. W. — Aus Metanilsäure: *Phenyl-β-naphthylamin-8'-sulfoäure*, $C_{18}H_{15}O_5NS$; ll. in W., swl. in A.; gibt mit Cu-Acetat ein in w. Cu-Salz. Na- $C_{18}H_{15}O_5NS$, weiße, säulenförmige Nadelchen (aus W. und A.). — Aus Sulfanilsäure: *Phenyl-β-naphthylamin-4'-sulfoäure*, $C_{18}H_{15}O_5NS$, liefert ein hellgrünes, wl. Cu-Salz. Na- $C_{18}H_{15}O_5NS$, krystallinisches Pulver, ll. in wss. A., wl. in W. — *Pararosanilin* und *Safranin* geben mit β -Oxynaphthoesäure ein Gemisch verschieden naphthylierter Fuch sine, besw. Safranine.

Der Verlauf der Sulftrk. hängt von dem β -Naphthylderivat u. von dem Amin ab. Günstige Ausbeuten liefern die p-subst. Amine, während die o-substituierten zur B. öligler Prodd. neigen u. schlechtere Ausbeuten geben. — Im Gegensatz zur β -Oxynaphthoesäure verändert sich ihr Ester beim Erhitzen mit Disulfitlg. nicht u. liefert infolgedessen auch mit Aminen u. Disulfit keine arylsubstituierten β -Naphthylamincarbonsäureester. Mit Ammoniumsulfid u. NH_3 im Rohr bei 125° gibt er β -Oxynaphthoesäureamid, $C_{11}H_9O_5N = C_{10}H_8(OH)(CO \cdot NH_2)$; gelbe, glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 215–16°; ll. in Alkali mit gelber Farbe; l. in h., unl. in k. Sodalg.

Die technische 2,8-Dioxynaphthalin-8-carbon-6-sulfoäure (*Nigrotinsäure*) enthält ziemlich viel 2-Oxy-3-naphthoe-6-sulfoäure und liefert infolgedessen mit p-Toluidin u. Disulfit u. a. *p-Tolyl-β-naphthylamin-6-sulfoäure*. Man reinigt die Nigrotinsäure durch Erhitzen der schwach sauren Lsg. mit überschüssigem p-Toluidin; beim Erkalten krystallisiert dieses mit den Verunreinigungen aus, während das p-Toluidinsalz der Säure (rhombische Täfelchen) in Lsg. bleibt u. in das saure Na-Salz (hellgelbes, krystallinisches Pulver) übergeführt wird. Die gereinigte S. gibt mit p-Toluidin und Disulfit wenig *p-Tolyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfoäure* (p-Tolyl-γ-säure), $C_{17}H_{15}O_5NS$; mkr. Nadelchen. — Mit Disulfit liefert Nigrotinsäure eine mit der durch Verschmelzen von G-Salz entstehenden identische *Dioxynaphthalinsulfoäure*, mit NH_3 u. Ammoniumsulfid im Autoklaven bei 140–150° 2-Amino-8-naphthol-6-sulfoäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 249–93. 28/4. Dresden. Lab. f. Farbenchemie und Färbereitechnik d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

Mario Betti, *Chemische Konstitution und Rotationsvermögen*. Zur Aufklärung der schon vielfach untersuchten Frage über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Drehungsvermögen hat Vf. das von ihm in seine optisch-aktiven Bestandteile gespaltene β -Naphtholbensylamin, $CH(C_6H_5)(NH_2)(C_{10}H_7OH)$ (vgl. Gaz. chim. ital. 36. II. 392; C. 1906. II. 1614) benutzt, da es eine einfache Konstitution besitzt, dabei ein hohes Drehungsvermögen zeigt, Gruppen von sehr verschiedener M. neben dem asymm. C enthält und mit aromatischen Aldehyden leicht Verb. vom Typus $CH(C_6H_5)(N:CHR)(C_{10}H_7OH)$ ergibt. Von letzteren wurden durch einfaches kurzes Erhitzen der alkoh. Lsgg. gleicher Mol. des β -Naphtholbensylamins, $[\alpha]_D = +58,9^\circ$, und des betreffenden Aldehyds (letzterer etwas im Überschuß) dargestellte Verb. der Base mit a) *Benzaldehyd*, weiße, glänzende Nadeln, F. 158°

(r-Verb. schm. bei 150°), $[\alpha]_D = +110^{\circ} 72'$, b) *Cuminaldehyd*, $C_{11}H_{10}ON$, lange, feine Nadeln, F. $155-156^{\circ}$, $[\alpha]_D = +196^{\circ} 97'$, c) *Salicylaldehyd*, gelbe Nadelchen, F. 164° (r-Verb. schm. bei 174°) $[\alpha]_D = -15^{\circ} 65'$, d) *p-Oxybensaldehyd*, $C_{10}H_8O_2N$, F. $181-182^{\circ}$, $[\alpha]_D = +297^{\circ} 31'$, e) *Methylsalicylaldehyd*, $C_{11}H_{10}O_2N$, kleine weiße Nadeln, F. 152° , $[\alpha]_D = +243^{\circ} 60'$, f) *Anisaldehyd*, $C_{10}H_8O_2N$, Nadeln, F. 137 bis 139° , $[\alpha]_D = +314^{\circ} 48'$, g) β -*Oxy-naphthaldehyd*, $C_{12}H_8O_2N$, gelbliche Kryställchen, F. 218° , $[\alpha]_D = -232^{\circ} 34'$, h) β -*Methyloxynaphthaldehyd*, strohfarbene Krystalle, F. gegen 145° , $[\alpha]_D = +133^{\circ} 42'$, i) *Protocatechualdehyd*, strohgelbe Nadelchen (nicht ganz rein), F. 149° , $[\alpha]_D = +159^{\circ} 57'$, k) *Vanillin*, weiße Nadelchen, $[\alpha]_D = +318^{\circ} 55'$, u. l) *Piperonal*, $C_{11}H_8O_2N$, weiße Krystalle, F. 187° , $[\alpha]_D = +259^{\circ} 57'$. Die polarimetrischen Best. geschahen durchweg bei etwa 20° in Bzn.-Lsgg. im 200 mm-Rohr.

Die gefundenen Werte für $[\alpha]_D$ entsprachen durchaus nicht, wie es ja auch in anderen Fällen festgestellt wurde, den nach GUYE (Ann. Chim. et Phys. [6] 25 [145]) berechneten. Auffallend ist, daß die Derivate des Salicylaldehyds und des p-Oxybensaldehyds, trotzdem sie Substituenten der gleichen M. enthalten, den größten Unterschied im Drehungsvermögen zeigen. Eine große Differenz beobachtet man auch zwischen der Salicyl- und Methylsalicylverb., die gar nicht im Einklang mit der geringen Gewichtszunahme durch Eintritt der Methylgruppe steht. Der Einfluß des freien Hydroxyls in o-Stellung auf die Rotation zeigt sich bei einem Vergleich der Oxy- und Methyloxynaphthaldehydverb. Ein freies Hydroxyl in m- u. p-Stellung übt anscheinend keinen so großen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus, wie man aus den Werten für $[\alpha]_D$ von p-Oxybenz-, Anis-, Protocatechualdehydverb., von Vanillin und Piperonal ersieht. Jedenfalls geht aus den Unter- hervor, daß der chemische Charakter der Substituenten von größtem Einfluß auf das Drehungsvermögen ist. Auch scheint, ähnlich wie die Äthylenbindung, die Doppelbindung $-N:C-$ eine starke Erhöhung des Drehungsvermögens der aktiven Körper zu bedingen. (Gas. chim. ital. 37. I. 62—68. 12/2. 1907. [Okt. 1906.] Florenz. Inst. di Studi superiori.)

ROTH-Cöthen.

A. Beychler, *Die Einwirkung von Trimethylentrisulfon auf Formaldehyd*. Das Na-Salz des Trimethylentrisulfons, $Na \cdot C_3H_5O_3S_3$, reagiert in wss. Lösung infolge Hydrolyse alkal. Bei der Einw. von überschüssigem Formaldehyd entsteht nicht ausschließlich die Verb. $H_2(C_3H_5O_3S_3) \cdot (CH_2OH)_2$, sondern es tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen dieser Verb., freiem Formaldehyd, unverändertem Trisulfon(?) u. Verb. von 1 Mol. Trisulfon mit 1 u. 3 Mol. Formaldehyd ein. Wahrscheinlich erfolgen auch Polymerisationen; die Lsgg. verhalten sich wie kolloidale und gelatinieren auf Zusatz von Elektrolyten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 417—22. 20/4.; Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 149—52. April. [10/3.])

BLOCH.

Arthur George Perkin und William Popplewell Bloxam, *Indican*. (Vorläufige Mitteilung.) Eine wesentlich bessere Ausbeute an Indican als nach dem Verf. von HOOGWERFF und TER MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 166; C. 1900. II. 874) erhält man, wenn man die lufttrockenen Blätter von Indigofera Sumatrana mit Aceton extrahiert, den Extrakt zum Teil eindampft und mit PAe. verd., wobei unreines Indican als Sirup gefällt wird; man nimmt mit W. auf, filtriert und engt im Vakuum ein. So gewinnt man ca. 50% des Acetonauszuges als krystallisiertes Glucosid. Da der Prozeß vollständig in der Kälte durchgeführt werden kann, ist die Ansicht SCHUNCKS (Chem. News 82. 176; C. 1900. II. 1023), daß das krystallisierte Indican ein Umwandlungsprod. des amorphen sei, nicht haltbar. Dasselbe Glucosid ist in den Blättern von Indigofera arrecta enthalten; seine Gewinnung aus diesen ist wegen der Ggw. des Kämpferitins und einer

suckerähnlichen Verb. $C_6H_{11}O_6$, Prismen aus A., F. 186—187°, schwierig. Indican schm. lufttrocken bei 57—58°, im Vakuum getrocknet bei 100—101°, erstarrt dann aber bei weiterem Erhitzen wieder und schm. schließlich bei 176—177°; es hat bei konstantem Gewicht in feuchter Luft die Zus. $C_{14}H_{17}O_6N + 2\frac{1}{2}H_2O$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 116—17. 29/4. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Th. Zincke, *Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte*. (5. Mitteilung.) (C. 1905. II. 1434.) Th. Zincke u. Fr. Schreyer, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Pyridinfarbbasen*. Die aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid entstehenden Farbbasen von der allgemeinen Formel: $ArN=CH-CH=CH-CH=CH-NH\cdot Ar$ werden durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Arylamin leicht zers. Diese Rk. (vgl. (LIEBIGS Ann. 333. 321; C. 1904. II. 1150) wurde jetzt näher untersucht, lieferte aber nur bei der *p*-Chloranilinverb., $C_6H_4ClN=CH-CH=CH\cdot CH=CH-NHC_6H_4Cl$, befriedigende Resultate. Es zeigte sich, daß die neben *p*-Chloracetanilid entstehende Verb. $C_{15}H_{13}NClO_3$ nicht die früher angenommene Konstitution besitzen kann. Sie zeigt das Verhalten eines Aldehyds und muß daher die Formel: $OCH-CH=CH-CH=CH-N(C_6H_5O)C_6H_4Cl$ haben. Die Acetylgruppe läßt sich aus dieser Verb. abspalten, die Darst. der zugrunde liegenden Stammsubstanz: $OCH-CH=CH-CH=CHOH$ gelang dagegen nicht.

Verb. $C_{15}H_{13}NClO_3$. 10 g salzsaures Dichlordianilid (l. c.) werden mit 5 g Natriumacetat u. 20 ccm Essigsäureanhydrid einige Stunden stehen gelassen. Fast farblose Tafeln oder Blättchen aus Bzl.-Bsn. F. 126°, ll. in Bzl., Eg., swl. in A., swl. in Bsn. u. Ä. Leicht zersetzlich. Reagiert mit Arylaminen, indem der Sauerstoff der Aldehydgruppe durch den Arylaminrest ersetzt und gleichzeitig der *p*-Chloracetanilidrest verdrängt wird. So entsteht mit Anilin das früher beschriebene Dianilid. Phenylhydrason, $C_{19}H_{15}N_2OCl$, entsteht in Eg. Hellgelbe Blättchen. F. 175° unter Zers., wl. in Eg., swl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Zers. sich am Licht. Löst man 1 g der Verb. $C_{15}H_{13}NClO_3$ in 5 Tln. Methylalkohol oder Aceton und setzt unter Kühlung 2 ccm 5%ig. Natriummethylatlg. zu, so entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe die Verb. $C_{11}H_9NOCl = OCH-CH=CH-CH=CH-NHC_6H_4Cl$. Hellgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Nadeln, welche im auffallenden Licht blau erscheinen. F. 109° unter Zers., sl. in Eg., Bzl., A., wl. in Aceton. Verhält sich gegen Anilin ebenso wie die Verb. $C_{15}H_{13}NClO_3$. Phenylhydrason, $C_{19}H_{15}N_2Cl$. Entsteht in Eg. Hellgelbe Blättchen. F. 119° unter Zers. Bräunt sich am Licht und in der Wärme. (LIEBIGS Ann. 353. 380—85. 18/5. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Marchionneschi, *Über die Löslichkeit von Morphin in Äther*. Die Angaben in der Literatur über die Löslichkeit von Morphin in Ä. lauten sehr verschieden. Diesbezügliche Vers. des Vf. ergaben: Krystallisiertes Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N\cdot H_2O$, zeigt in gewöhnlichem, einfach mit NaOH und dann mehrmals mit W. gewaschenem dest. Ä., bei einer Temperatur von 5,5° im Mittel von 5 Bestst. eine Löslichkeit von 0,049%. In gereinigtem, über Na destilliertem Ä. ergab krystallisiertes Morphin bei 2 Bestst. eine Löslichkeit von 0,263% (im Mittel), entsprechend den Angaben in BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, Bd. 3, S. 896. Wasserfreies Morphin besitzt in gereinigtem, über Na destilliertem Ä. bei 5,5° eine Löslichkeit von 0,56% (= 0,595 für krystallisiertes Morphin) als Mittel von 5 Bestst. Fügt man zur Lsg. des Morphins in wasserfreiem Ä. etwas W., so scheidet sich alsbald krystallisiertes Morphin ab. (Boll. Chim. Farm. 46. 389—91. Mai. [März.] Siena. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen,

M. Busch, *Zur Kenntnis des sogenannten „Dihydrotetrasins“*. (Vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1470; C. 1907. I. 1802.) Vf. hält es auf Grund seiner bei den Aminourasolen (Urasinen) gemachten Erfahrungen für erwiesen, daß die fraglichen Dihydrotetrasine (l. c.) gleich den Urasinen in die Reihe der *Aminotriasole* zu stellen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2093—95. 11/5. [17/4.]) BLOCH.

Francis G. Benedict und Thomas B. Osborne, *Die Verbrennungswärme vegetabilischer Proteine*. Vf. untersuchten eine ganze Reihe pflanzlicher Proteine, die in möglichst reinem Zustande dargestellt worden waren, in besug auf die Verbrennungswärme. Die Unterss. wurden in der BERTHELOT-ATWATERSchen Bombe ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

	C	H	N	S	O	Cal. per g
Amandin	51,30	6,90	18,90	0,43	22,47	5543
Corylin	50,72	6,86	19,03	0,83	22,56	5590
Excelsin	52,23	6,95	18,26	1,09	21,47	5737
Edestin	51,36	7,01	18,65	0,88	22,10	5635
Globulin (aus Baumwollsaamen)	51,71	6,86	18,30	0,62	22,51	5596
Vignin	52,64	6,95	17,25	0,42	22,74	5718
Glycinin	52,01	6,89	17,47	0,71	22,92	5668
Legumin	51,72	6,95	18,04	0,39	22,90	5620
Phaseolin	52,57	6,97	15,84	0,33	24,29	5726
Conglutin (blaue Lupine) . .	51,13	6,86	18,11	0,32	23,10	5475
Conglutin α (gelbe Lupine) .	51,75	6,96	17,57	0,62	23,10	5542
Conglutin β (gelbe Lupine) .	49,91	6,81	18,40	1,67	23,21	5359
Viellin	52,29	7,03	17,11	0,17	23,40	5683
Legumelin	53,31	6,71	16,08	0,97	22,93	5676
Gliadin	52,72	6,86	17,66	1,03	21,73	5738
Glutenin	52,34	6,83	17,49	1,08	22,26	5704
Globulin (Weizen)	51,03	6,85	18,30	0,69	23,13	5358
Hordein	54,29	6,80	17,20	0,85	20,86	5916
Bynin	55,03	6,67	16,26	0,84	21,20	5807

Es erhellt aus diesen Zahlen, daß die Verbrennungswärme für diejenigen Proteine am höchsten ist, deren Zusammensetzung den höchsten Kohlenstoffgehalt und den niedrigsten Sauerstoffgehalt aufweisen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 119—33. [16/3.] Wesleyan Univ. Chem. Lab. u. Lab. der Connecticut Agricultural Experiment Station. Mai 1907.) BRAHM.

Alonzo Englebert Taylor, *Die Synthese von Protein durch die Einwirkung von Trypsin*. Zu seinen Synthesen mit Hilfe von Fermentreaktionen benutzte Vf. im Gegensatz zu früheren Verss. freie Aminosäuren oder deren Carbonate. Das zu den Spaltungen benötigte Trypsin gewann Vf. aus der Leber von *Schistoherus Nuttallii* in Form eines sehr wirksamen Glycerinextraktes. Als Ausgangsmaterial zu den Spaltungsverss. diente Protaminsulfat, das durch Verarbeitung von *Roccus linatus* erhalten wurde. Vf. schließt aus seinen Verss., daß es ihm gelungen ist, aus einer Lsg. der durch Hydrolyse des Protamins entstandenen freien Aminosäuren oder deren Carbonate durch Kondensation, bedingt durch Trypsinwrkg., wieder zu dem Ausgangsmaterial, dem Protamin, zu gelangen. Die Aminosäurelag. war steril. (Journ. of Biol. Chem. 3. 87—94. [12/3.] [24/4.] California Univ. Heast. Lab. of Pathology. Mai 1907.) BRAHM.

T. Brallsford Robertson, *Mitteilung über die Synthese von Protein durch die*

Einwirkung von Pepsin. Vf. glaubt, aus seinen Verss. den Schluß ziehen zu können, daß der als Parannuclein beschriebene Körper ein Gemenge von wenigstens 2 Substanzen ist, von ähnlichen Eigenschaften, aber verschiedenem Phosphorgehalt. Durch Digestion mit Kalkwasser läßt sich aus Parannuclein mit einem P_2O_5 -Gehalt von 4,175 bei 40° ein Körper gewinnen, der dem Parannuclein ähnliche Eigenschaften aufweist, aber nur einen Phosphorsäuregehalt von 1,4–1,6%, hat. Vf. bezeichnet diesen Körper als Parannuclein A. Denselben Körper konnte Vf. erhalten durch Einw. einer sauren, konz. Lsg. der durch Digestion aus Casein mit Pepsin erhaltenen Spaltungsprodd., welche weder Casein, noch Parannuclein enthält, auf eine konz. Pepsinlsg. bei 40°. Vf. sieht diesen Vorgang als eine Synthese aus den Spaltungsprodd. unter Einw. eines Fermentes an. (Journ. of Biol. Chem. 3. 95–99. [8/4.] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. Mai 1907.) BRAHM.

H. Stendel, Zur Analyse der Nucleinsäuren. Die vom Vf. durch Oxydation der Nucleinsäure mit HNO_3 gefundene Säure $C_8H_{11}O_8$ (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 538; C. 1907. I. 828), die „*Episuccersäure*“, liefert besonders mit organischen Basen gut krystallisierende Salze. So ist das saure *Chinin*salz, $C_{20}H_{24}N_2O_8 \cdot C_8H_{11}O_8 + 2H_2O$, ein in langen Nadeln krystallisierender, in W. relativ wl. Körper. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 62. 20/6. [3/5.] Heidelberg. Physiol. Inst.) ROMA.

Ferdinand Breinl und Oskar Baudisch, Beiträge zur Kenntnis des oxydativen Abbaues der Keratine mit Wasserstoffsuperoxyd. Durch Einw. von 30%igem H_2O_2 auf menschliche Haare in der Kochhitze konnten Vff. als Reaktionsprodd. folgende mit Sicherheit nachweisen: Schwefel, Schwefelsäure, Kohlensäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Salpetersäure, Ammoniak und (sehr geringe Mengen) Aminosäuren. Die CO_2 -Entw. wird selbst bei tagelanger Einw. von überschüssigem H_2O_2 auf die Haare nicht zu Ende geführt, was darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil der in Lsg. vorhandenen organischen Säuren, so Essig-, Oxal-, Bernsteinsäure, durch H_2O_2 langsam zu CO_2 oxydiert werden. Vff. machen ferner Angaben über die Oxydation einiger Aminosäuren durch 30%iges H_2O_2 , ohne vorherige Neutralisation und ohne Mitwirkung eines Katalysators. *Glykokoll* lieferte CO_2 , Formaldehyd, NH_3 ; *Alanin*, CO_2 , NH_3 , Acetaldehyd; *Leucin*, CO_2 , NH_3 , einen Aldehyd (wahrscheinlich i-Butyraldehyd); *Asparaginsäure*, CO_2 , NH_3 , Acetaldehyd; *Cystin*, CO_2 , einen Aldehyd (wahrscheinlich Acetaldehyd, NH_3 , H_2SO_4). Die Verss. zeigen, daß durch H_2O_2 der Gesamtschwefel des Cystins zu SO_2 oxydiert wird. (Auch beim menschlichen Haare wurde durch anhaltendes Kochen mit H_2O_2 dessen gesamter Schwefel — 5,88% — zu Schwefelsäure oxydiert.) *Tyrosin* wurde durch kochendes 30%iges H_2O_2 nicht verändert. Erst auf Zusatz von etwas Eisensulfat trat reichliche CO_2 -Entw. ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 159–69. 20/6. [18/5.] Reichenberg. Chem.-techn. Inst. der K. K. höheren Staatsgewerbeschule.) ROMA.

Lüppo-Cramer, Über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine. Nach den Unterss. von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1095; C. 1904. I. 1123) über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gel. Stoffe war zu erwarten, daß Gelatine als organisches Kolloid in ähnlicher Weise mit anderen Kolloiden unl. Adsorptionsverbb. bilden würde, was nun auch dadurch bestätigt wird, daß alle Metallsalze, welche kolloidales Hydroxyd enthalten, Gelatine zu gelben vermögen. Fügt man zu 100 ccm 10%ig. Gelatinelsg. bei ca. 50° etwas von 10%ig. Lsg. von $FeCl_3$ oder Eisenammoniumalaun, so erfolgt an den Stellen der Berührung Koagulation, wobei weit dunklere Färbungen auftreten, als der Verdünnung entspricht. Eine Dunkel-färbung wie bei einer Hydrolyse ohne Koagulation ist zu beobachten, wenn mit 1%ig. Gelatinelsg. gearbeitet wird. Setzt man aber der 10%ig. Gelatine NH_3 zu,

so fällt bei Zusatz der Fe-Lsg. flockiges $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, ohne daß Koagulation erfolgt; unl. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Alkali in der Gelatine gebildet, wirkt also nicht gerbend. Dieselben Beobachtungen kann man beim Arbeiten mit gegossenen Gelatineschichten machen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß man der nur mit Fe-Salz behandelten Gelatine durch Oxalate oder Citrate das adsorbierte Eisensalz durch kurzes Baden völlig entziehen kann, während die durch Alkalien völlig in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeführte Eisensalzelatine nur durch Oxalsäure und andere SS. vom Eisen befreit werden kann. Wie das durch Alkali gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$, können auch konz. Fe-Salzlsgg. nicht koagulierend wirken, da in ihnen die Dissoziation zu gering ist. Genau ebenso verhält sich *Chromalaun* gegen Gelatine, und auch die von A. und L. LUMÈRE und SEYEWETZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 36. 676; C. 1906. II. 1069) bei der Einw. von *Aluminiumsalzen* auf Gelatine gemachten Beobachtungen werden wohl nicht auf eine chemische Verb., sondern auf eine Kolloidkomplexbildung zurückzuführen sein. Wäscht man die mit Alaun oder Chromalaun gegerbten Gelatineschichten mit W. aus, so ist schon nach 1 Stunde keine H_2SO_4 in der zerstörten Gelatine nachweisbar; immerhin mag auch in diesem Falle eine minimale Menge H_2SO_4 als Solbildner (vgl. JORDIS, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide I. 97; C. 1907. I. 392) zurückbleiben, wie man beim Gerben mit FeCl_3 noch nach 36 Stdn. deutlich Cl^- in der Gelatine nachweisen kann. Aus letzterer ist nach 30–40 Minuten langem Waschen durch Oxalat oder Citrat das Fe noch völlig herauszulösen, nicht aber mehr nach 3 Stdn. Offenbar wird durch fortgesetztes langsames Entfernen des solbildenden Cl^- Eisenoxydhydrosol in unl. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ überführt. Die Gerbung der Gelatine wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Ferrosalze gerben garnicht. Badet man aber Gelatineplatten in 2%,ig. FeSO_4 und läßt sie an der Luft trocknen, so erzielt man dieselbe Wrkg. wie beim Behandeln mit Ferrisalz. *Kaliumferrioxalat* gerbt nicht merklich, läßt sich aber nicht völlig aus der Gelatine wieder auswaschen, wozu wahrscheinlich ein Überschuß von Kaliumoxalat erforderlich ist. *Ferro- und Ferricyankalium* besitzen kein Gerbungsvermögen. *Uranoxysalze* und *Goldchlorid* haben stark gerbende Wrkg., *Cerisulfat* vermag sogar in stark saurer Lsg. Gelatine zu koagulieren. *Kupfersalze* werden von Gelatine ohne merkliche Koagulierung kräftig adsorbiert; Oxalate lösen das Kupfer leicht wieder heraus, nicht aber nach vorheriger Behandlung mit Alkalien. Auch *Silberniträt* wird ohne Gerbung adsorbiert und durch Thiosulfat oder Cyankalium wieder gelöst, wozu Oxalat oder Citrat nicht geeignet sind. Auch eine mit einer vollkommen klaren Lsg. von AgBr in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ behandelte Gelatine ist durch Waschen nicht völlig vom Silber zu befreien, wozu vielmehr ein sehr großer Überschuß von Thiosulfat erforderlich ist. Ferner werden *Quecksilberchlorid*, *Bleinitrat*, *Quecksilber-* und *Bleijodid* von der Gelatine unauswaschbar zurückgehalten und werden selbst durch Thiosulfat oder KCN nicht völlig entfernt. BaCl_2 scheint ebenfalls in geringem Maße hydrolysiert zu werden, wie auch die *Alkalien* nicht völlig aus Gelatine ausgewaschen werden können.

Die Zern. von Salzen durch die Adsorption eines Kolloids läßt sich leicht bei der Einw. von Gelatine auf *Ferrirhodanid* am Farbenwechsel der entstehenden roten Niederschlagsmembran beobachten. Die Abspaltung des Eisenoxydhydrosols aus dem Rhodanid geschieht viel leichter, als aus dem Chlorid oder Alaun. In gleicher Weise ist die dem Ferricyankalium häufig zugeschriebene Gerbung in Ggw. von Schwermetallsalzen eine Wrkg. der Schwermetalloxyde, deren Übergang in den kolloidalen Zustand durch das Ferricyanid nur begünstigt wird. So kann in Ggw. von Ferricyankalium mit Uran- oder Ferrisalz in sehr hoch konz. Lsgg., welche allein nicht mehr koagulieren, noch gegerbt werden. Ebenso wie Gelatine verhalten sich *Gummi arabicum* und *Eiweiß*. Auf der anderen Seite sind nun auch die beiden bei der Tönung von photographischen Bildern verwendeten unl. Salze,

Ferricyankupfer und **-uran** als Kolloide darstellbar. Das Hydrosol des Ferricyankupfers entsteht, wenn 15 ccm 10%ig. CuSO_4 -Lsg., mit 100 ccm W. verd., mit 20 ccm 10%ig. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg., ebenso verd., versetzt werden; es ist einige Tage lang beständig und in Kaliumoxalat mit grüner Farbe l.: es koaguliert nicht eigentlich Gelatine, scheidet sich aber beim Ausgießen der Mischung auf Glasplatten bald flockig aus. Kolloidales Uranferricyanid erhält man beim Zusatz von 2 ccm 10%ig. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. zu 5 ccm 10%ig. Urannitratlsg. Die Lsg. wird in kurzer Zeit völlig undurchsichtig, hellt sich aber beim Verdünnen mit 100 ccm W. wieder auf. Die konz. Lsg. koaguliert 10%ig. Gelatinelsg. in schlauchartigen Gebilden; diese Wrkg. scheint aber doch wie beim Eisenrhodanid auf der salzzerlegenden Wrkg. der Gelatine zu beruhen. Dasselbe gilt von den übrigen gerbend wirkenden Ferro- und Ferricyaniden der Schwermetalle. — Die Gerbung der Gelatine in saurer, konz. Thiosulfatlsg. (saures Fixierbad) ist nur eine vorübergehende; sie ist ein spezieller Fall der allgemein von konz. Salzlsgg. ausgehenden entmischenden Wrkg., die durch Zusatz von W. rückgängig gemacht wird, also wesentlich von der eigentlichen Gerbung der Gelatine verschieden ist. (*Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide* 1. 353—64. Juni. Frankfurt a/M. Wissenschaftl. Lab. der Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.) FRANZ.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die Formung von Gelatine durch Salzniederschläge und Krystalle*. (Vgl. *Ztschr. f. physik. Ch.* 58. 541; C. 1907. I. 1453.) Ein in Gelatine erzeugter Nd. oder die Krystallbildung eines Salzes oder des W. kann der Gelatine eine nach Entfernung der Ursache bestehende Form erteilen. Bei krystallisierendem Kaliumdichromat konnte beobachtet werden, daß die Gelatine sich dort ansammelt, wo die Krystalle entstehen, so daß die von MOLISCH (Unters. über das Erfrieren der Pflanzen, Jena 1897) allein für möglich angesehene Annahme, daß es sich um eine Verdrängung der Gelatine handelt, nicht zutrifft. Die Wiederaufnahme von Gefrierwass. an Gelatineschichten, die mit Methylenblau gefärbt waren, ergab nun, daß beide Vorgänge möglich sind: so konnten an dem gleichen Präparat Verdrängung und Ansammlung der Gelatine durch Krystalle festgestellt werden. (*Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide* 1. 364—67. Juni.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

Adolf Jolles, *Physiologische Chemie*. Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1906. (*Chem.-Ztg.* 31. 580—81. 8/6. 591—93. 12/6. Wien.) BLOCH.

W. Koch, *Die quantitative Bestimmung von Extraktiv- und Proteinphosphor*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (*Journ. of Biol. Chem.* 3. 49; C. 1907. I. 1699) beschreibt Vf. eine Bestimmungsmethode für Extraktivphosphor. Die verschiedenen P-Verbb. teilt Vf. in 3 Gruppen ein.

1. Proteinphosphor oder P in Verb. mit Protein, Nucleoprotein, Phosphoproteine, Nucleoalbumine, unlöslich in W., besonders nach der Behandlung mit A. 2. Lecithin- u. Cephaelinphosphor in Verb. mit Fett oder einem N-haltigen Komplex, l. in A. und $\bar{\text{A}}$, unl. in saurem Chloroformwasser. 3. Extraktivphosphor, einschließlich der anorganischen Phosphate, der einfachen Verbb. der Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure, Phytin, löslich in W., teilweise löslich in verdünntem A.

Zur Ausführung der Best. werden 10 g des feuchten Gewebes mit $\bar{\text{A}}$ und A. extrahiert, der darin unl. Rückstand wird bei 102° bis zum konstanten Gewicht ge-

trocknet und in einem 300 cem-Kolben 6mal mit je 100 cem W. je 24 Stunden extrahiert. Die erhaltenen Filtrate werden in einer Platinschale verdampft u. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand wird bei schwacher Rotglut verbrannt. Diese Asche ist der in A. u. Ä. unl., in W. l. Bestandteil. Die Differenz zwischen dem Verdampfungsrückstand und dieser Asche ergibt die in A. und Ä. unl., wasserlöslichen organischen Bestandteile. Die erhaltene Asche wird mit 1,5 cem HNO_3 angefeuchtet, mit 100–200 cem W. aufgefüllt u. nach der Molybdänmethode der P bestimmt. Hierbei resultiert der in A., Ä. unl., in W. l. Extraktivphosphor. Die bei der 6-fachen Extraktion resultierenden Rückstände werden mit H_2SO_4 und HNO_3 versetzt, und in dieser Lsg. wird der in A., Ä., W. unl. Proteinphosphor bestimmt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 159–64. [16/1.] London. County Asylum. Patholog. Lab. Mai 1907.) BRAHM.

E. Schulze, *Über den Phosphorgehalt einiger aus Pflansensamen dargestellter Lecithinpräparate*. Vf. stellte nach dem von ihm früher angegebenen Verf. (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 365; 15. 405) das *Lecithin* aus den Samen von *Vicia sativa*, *Lupinus luteus* und von *Pinus Cembra* dar und untersuchte dasselbe auf seinen Phosphorgehalt, sowie auf eine Beimengung von Kohlehydrat. Das aus *Lupinus luteus* gewonnene Präparat lieferte 1,1% Zucker, das von *Vicia sativa* 3%, das von *Lupinus albus* 4%; frei von Kohlehydrat erwies sich das aus den Arvensamen dargestellte Lecithin. — Der P-Gehalt des aus dem Samen von *Lupinus luteus* dargestellten Präparates war im Durchschnitt 3,66%, aus dem von *Vicia sativa* 3,51%, aus dem von *Pinus Cembra* 3,60%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 54 bis 61. 20/6. [2/5.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) ROMA.

J. Wolff, *Vergleich der Wirkung von Gersten- und Malzextrakt auf die widerstandsfähigsten Dextrine*. Im Anschluß an die Verss. von WOLFF und FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 645; C. 1907. I. 1339) ließ Vf. die beiden Extrakte auf die beständigen Dextrine, die sich in der Prodd. der Versuckerung am Ende des Processes finden, wenn keine mit Jod sich färbende Stärke mehr vorhanden ist, einwirken. Es zeigte sich, daß Gerstensaft nur schwach wirkt u. nach 48 Stdn. überhaupt seine Wrkg. auf die rückständigen Dextrine einstellt, während sie Malzauszug nach und nach in Maltose überführt. Die resultierenden Maltosemengen stehen für Gersten- und Malzextrakt im Verhältnis von etwa 20–21 zu 100. Die Verss. wurden an einer 1%igen Stärkelösung angestellt, die zuerst 10 Min. bei 45° versuckert, dann zum Abtöten der Diastasen zum Sieden erhitzt, schließlich auf 45° wieder abgekühlt und nun mit Gersten-, bezw. Malzextrakt versetzt wurden. Das freie Alkali wurde zu etwa $\frac{1}{4}$ durch H_2SO_4 abgestumpft und etwas Toluol zugegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1368–70. [17/6.*]) LÖB.

A. Briot, *Über das Labferment des Feigenbaumes (Ficus carica)*. Nach CHODAT und ROUGE (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 16. II. Abt. 1; C. 1906. I. 1622) wirkt das Labferment des Feigenbaumes besser auf gekochte, als auf ungekochte Milch. Vf. hat diese Verhältnisse eingehend studiert und folgendes gefunden. Die Koagulierung der frischen Milch durch den Saft des Feigenbaumes wird verzögert oder verhindert durch die Ggw. eines *Antilabfermentes* in dieser Milch. Hitze zerstört dieses Antiferment; infolgedessen wird gekochte Milch leichter koaguliert als frische. Die kritische Temperatur, für die Milch gegenüber dem Feigensaft ist 70°, eine Temperatur, bei welcher die Reaktionsfähigkeit der Milch gegen gewöhnliches Labferment noch nicht gelitten hat. Das n. Pferdeserum enthält ein Antiferment, welches sowohl die Wrkg. des tierischen Labs verhindert, als auch gekochte Milch gegen die Koagulierung durch Feigensaft schützt. Von diesem

Pferdeserum genügten etwa 0,4 ccm, um 1 ccm Feigensaft, welcher sonst 10 ccm gekochter Milch in 5 Minuten koaguliert und so viel tierisches Labferment, welches sonst 10 ccm Milch in 4 Min. koaguliert, unwirksam zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1164—66. [27/5.*]) DÜSTERBEHN.

V. Martinand, *Untersuchung des Invertins oder der Sucrase und der Saccharose in den verschiedenen Organen des Weinstocks und in einigen Früchten*. Vf. hat gefunden, daß Sucrase im Most während des ganzen Reifens der Weintraube in nahezu gleichbleibender Wrkg. vorhanden ist, während Saccharose in dem unter geringen Druck ausgepreßten Most fehlt. Bei stärkerem Druck enthält der Most Saccharose. Ebenso findet sich Saccharose in den Blättern, in dem Fleisch der Trauben, in äußerst geringer Menge in den Wurzeln, nicht aber in dem ausfließenden Saft der Traube u. in den holzigen Teilen. Sucrase hingegen konnte in allen Organen nachgewiesen werden. Auch in Kirschen, Johannisbeeren, Granatäpfeln ist das Invertin; in geringer Menge ferner in Birnen, nicht aber in Äpfeln, Apfelsinen und Citronen. Die drei letztgenannten enthalten Saccharose. Vf. sieht aus seinem Vers. den Schluß, daß die Hydrolyse der Saccharose in den Organen des Rebstocks durch Vermittlung des Weininvertins eintritt, das, stets im Überschuß vorhandene, unter Umständen die Gesamtmenge der Saccharose zu hydrolysieren vermag ohne Mitwirkung von SS. oder von Hefe, falls die Fruchtsäfte gären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1376—79. 17/6. [10/6.*]) LÖB.

Goris, *Über ein neues krystallinisches Prinzip der frischen Kola*. Zur Isolierung des Kolatins, eines zur Tanningruppe gehörenden Bestandteiles der frischen Kolanüsse, zerkleinert man letztere, trägt sie sofort in sd. 95%ig. A. ein, erhält die M. $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden, gießt die alkoh. Fl. ab, pulverisiert die Nüsse und erschöpft sie zweimal mit neuen Mengen A. Die vereinigten u. filtrierten alkoh. Auszüge dampft man im Vakuum ohne Zusatz von CaCO_3 zur Sirupdicke ein, koliert die Fl., schüttelt sie zur Entfernung des Coffeins und einer die Krystallisation des Kolatins verhindernden, harzigen Substanz mit Chlf. aus und läßt sie in Ggw. von überschüssigem Chlf. an einem kühlen Platze krystallisieren. Die resultierende weiße Krystallmasse, ohne Zweifel eine lockere Verb. von Coffein u. Kolatin, löst man in wenig h. W., wobei sie in ihre Komponenten zerfällt, entsieht der Lag. durch Chlf. sämtliches Coffein und stellt sie ins Vakuum, wo sie allmählich prismatische Nadeln von Kolatin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, abscheidet. Letzteres oxydiert sich unter gewissen Bedingungen zu Kolarot, einem unl. roten Pulver, und löst wie Na-Benzolat und Na-Salicylat Coffein, wenn auch in weniger großen Mengen wie diese. Das Kolatin verschwindet während des Trocknens der Kolanüsse, wenn dieser Prozeß auf die gewöhnliche Weise vor sich geht. Sterilisierte Kolanüsse, die vor dem Trocknen und Pulverisieren 10 Minuten im Autoklaven auf 105° erhitzt worden sind, enthalten jedoch die gleichen Bestandteile, wie die frischen Nüsse, mit Ausnahme der Enzyme, welche zerstört sind. Um aus den sterilisierten Nüssen das Kolatin zu extrahieren, erschöpft man sie, am besten in der Kälte, mit 80%ig. A., engt den Auszug im Vakuum zur Sirupdicke ein und verfährt weiter wie oben. Das sterilisierte Kolapulver liefert pro kg 15 g der Kolatin-Coffeinverb., frische Kola also 6—7,5 g, die zur Hälfte aus Kolatin bestehen. Frische und sterilisierte Kolanüsse geben ebenso wie die Kolatin-Coffeinverb. an Chlf. nur Spuren von Coffein ab, während in Ggw. von W. die Gesamtmenge des Coffeins in Freiheit gesetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1162—64. [27/5.*]) DÜSTERBEHN.

Henri Michoels, *Einfluß der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze*. Vf. hat zu $\frac{1}{100}$ -n. NaCl-Lsg. steigende Mengen einer $\frac{1}{640}$ -n. CaSO_4 -Lsg.

gesetzt, durch eine der so hergestellten Lagg. auch einen schwachen elektrischen Strom gehen lassen und jeweils das Keimen eines Weizenkorns an der Oberfläche der verschiedenen Lagg. beobachtet. Das Gewicht der Pflanzen und die Länge ihrer Wurzeln nimmt zu mit steigendem CaSO_4 -Gehalt der Lagg., unter dem Einfluß des elektrischen Stromes aber entwickelt sich der Keim in einer CaSO_4 - NaCl -Lagg. noch langsamer als unter gewöhnlichen Bedingungen in reiner NaCl -Lagg. Dieselben Resultate liefern Zusätze von SrCl_2 , MgCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und BaCl_2 und zeigen übereinstimmend, daß die Giftwirkung einer NaCl -Lagg. auch auf Pflanzen durch Salze zweiwertiger Metalle gehemmt wird. Das Verhalten der Keimlinge im elektrischen Strom weist darauf hin, daß die angewandten Lösungsgemische wie kolloidale Lagg. wirken. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 198—99. Mai. [18/4.] Lüttich.) LEIMBACH.

Harold C. Bradley, *Mangan, ein normaler Bestandteil in den Geweben der Süßwassermuscheln Unio und Anadonta*. Vf. konnte nachweisen, daß Mangan in Geweben und Eiern von Unio und Anadonta ein normaler Bestandteil ist. Die Menge wechselt mit dem Gehalt an anorganischen Salzen. Unters. über die Quelle des Mangans und die physiologische Wrkg. in den Geweben werden in Aussicht gestellt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 151—57. Mai. [29/3.] Wisconsin. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) BRAHM.

Philip H. Mitchell, *Mitteilung über das Verhalten der Harnsäure gegenüber tierischen Extrakten und Alkalien*. Veranlaßt durch die Verss. von AUSTIN (Journ. of Med. Research 15. 309) stellte Vf. Unters. an über das Verhalten der Harnsäure einem Überschuß von Alkali gegenüber. Es zeigte sich, daß Harnsäure durch einen Überschuß an Alkali zerstört wird, daß diese Zers. aber durch die Anwesenheit von Eiweißkörpern herabgemindert wird. Dadurch, daß AUSTIN mehr Alkali benutzte als zur Lag. der Harnsäure nötig war, erklärt sich die Verschiedenheit in den Angaben AUSTINS und SCHITTENHELMs (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 121; C. 1905. II. 500). Ersterer fand Ochsenmilch uricolytisch-aktiv, während der letztere diese Fähigkeit nicht nachweisen konnte. Nach Ansicht des Vfs. scheint ein verschiedenartiges Verhalten mehr in einem wechselnden Enzymgehalt der einzelnen Organe zu liegen als in äußeren Faktoren. (Journ. of Biol. Chem. 3. 145—49. Mai. [11/3.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Phys. Chem.) BRAHM.

P. Bernbach, *Versuche mit Galle und Gallenimmunsrum*. Die hämolytische Wrkg. der Galle ist keine spezifische und ist unabhängig von der Temperatur. Das wirksame Prinzip sind die Gallensäuren. Toxine oder Ptomaine enthält die keimfreie Galle nicht. Bei Mäusen, Meerschweinchen und Kaninchen wirkt die Galle, subcutan injiziert, giftig; die minimale tödliche Dosis ist für Mäuse 0,5 ccm, für Meerschweinchen (von 250 g Gewicht) 4,0 ccm. Die Gallensäuren werden im lebenden Organismus schnell zersetzt, und es ist wahrscheinlich, daß die dadurch sich bildenden neuen chemischen Verbb. giftig wirken. Das Serum mit (gekochter oder nativer) Galle behandelter Kaninchen hat weder antihämolytische, noch antitoxische Wrkg. und enthält keine Präzipitine. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 205—14. 4/6. Köln. Bakter. Lab. der Stadt.) BONA.

A. Lohmann, *Cholin, die den Blutdruck erniedrigende Substanz der Nebenniere*. Die Verss. zeigen, daß die aus frischen Nebennieren nach dem von KUTSCHER und STEUDEL ausgearbeiteten Trennungsverf. gewonnenen, in dem „alkoh. Extrakt“ vorhandenen Basen bei ihrer intravenösen Injektion bei Kaninchen starke Blutdrucksenkung hervorrufen, während die Injektion von Basen aus den anderen Fraktionen

und der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Anteil des Nebennierenextrakts keine nennenswerte Wrkg. auf den Blutdruck haben. Aus dem alkoh. Extrakt konnte *Cholingoldchlorid* (F. 267—270° unter Zers. und Aufschäumen) dargestellt werden (vgl. S. 259). Es ergab sich nun, daß das aus dem Aurat durch H_2S gewonnene *Cholinchlorid*, Tieren intravenös injiziert, genau die gleichen Wrkgg. wie vorher das Gemenge der Basen des alkoh. Extrakts besitzt. Die antagonistische Wrkg. zwischen Adrenalin und Cholin wird weiter verfolgt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 215—27. 4/6. Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) ROMA.

M. Piettre u. A. Villa, *Über den Sauerstoffgehalt des Pferdeoxyhämoglobins*. Die an den Oxyhämoglobinen verschiedener Blutarten erhaltenen Werte für den O-Gehalt weichen stark voneinander ab, was sich aus den verschiedenen Formen (krystallisiertes Oxyhämoglobin, Gesamtblut, lackfarbenes Blut) erklärt. Vf. bestimmen bei krystallisiertem Pferdeoxyhämoglobin dem O-Gehalt mittels der Hg-Pumpe und zeigen, daß die Schwankungen von dem Zustande des Oxyhämoglobins bei den Verss. abhängen. Es gelangten zur Unters. an der Luft getrocknete und auf Eis aufbewahrte Krystalle in gasfreiem, destilliertem W., dann die gleichen Krystalle, nachdem sie an der Hg-Pumpe von Luft befreit waren. Die Legg. wurden bei 0° mit O gesättigt und ins Vakuum gebracht. Die Resultate berücksichtigen die Löslichkeit des O in W. bei der entsprechenden Temperatur. Die lufttrockenen Krystalle enthalten pro Gramm 0,8—0,95 ccm O, die in W. gelöst, mit O bei niedriger Temperatur gesättigten hingegen das Maximum von 1,4—1,7 ccm. Sowohl die im Vakuum, wie die durch Wärme vollständig gasfrei gemachten Legg. zeigen das normale Oxyhämoglobinspektrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1370—72. [17/6.*]) LÖB.

E. Osterberg u. C. G. L. Wolf, *Tag- und Nachtharne*. Vf. bestimmten bei einer ganzen Reihe Harne Gesamt-N, Volumen, Harnstoff, NH_3 , Kreatinin, Kreatin, Harnsäure und Schwefel, und zwar in 12-stünd. Perioden (Tag und Nachtharne). Bei einer Versuchsreihe bestand die Kost aus Cerealien, bei einer anderen aus magerer Fleischkost. Eine Regelmäßigkeit in bezug auf das Volumen wurde nicht festgestellt. Die Menge der Gesamt-N-Ausscheidung korrespondiert nicht mit dem Harnvolumen. Die Harnstoffausscheidung steht im Einklang mit der Gesamt-N-Ausscheidung. Das Verhältnis der Gesamt-N-Ausscheidung zur Harnstoffausscheidung ist im Nachtharn größer als im Tagharn. Die NH_3 -Ausscheidung verhält sich analog. Die Kreatininausscheidung ist im Tagharn größer als im Nachtharn, infolge erhöhter Muskelarbeit. Kreatin wurde nur in geringen Mengen gefunden, und wird nicht als konstanter Bestandteil des normalen Harnes angesehen. Unter ganz bestimmten Verhältnissen wurde der Gehalt in Tagharnen höher gefunden als in Nachtharnen. Die Harnsäureausscheidung scheint analog der Kreatininausscheidung zu verlaufen. Die Ausscheidung des S besitzt größere Regelmäßigkeit, als die N-Ausscheidung, wird aber in bezug auf die Höhe durch die Zus. der Nahrung beeinflußt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 165—69. Mai. [1/3.] New-York City. CORNELL Univ. Medical College. Chem. Lab.) BRAHM.

Fritz Lippich, *Nochmals zur Frage über den wahren mittleren Harnstoffgehalt des menschlichen normalen Harnes*. Vf. weist die Einwände W. O. MOORE (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 577) als hinfällig zurück und präzisiert nochmals die Beweise dafür, daß aus dem menschlichen Harn chemisch reiner Harnstoff dargestellt werden kann, ferner daß der bisher angenommene mittlere Harnstoffgehalt des Harnes von 2% richtig ist (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 160; C. 1906. II.

230). (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 219—24. 20/6. [6/5.] Prag. Mediz.-chem. Inst. der deutschen Univ.)
ROMA.

Hans Liebermann, *Über die Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, welche im normalen Menschenharn enthalten sind*. Vf. untersog die *Uroferrinsäure* (vgl. O. THIELE, Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 251; C. 1903. I. 727) einer neuen Unters., ferner die Säuren der Alloxypoteinsäuregruppe (vgl. BONDZYNSKI, DOMBROWSKI, PANEK, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 83; C. 1905. II. 1636) in Hinsicht auf die Ätherschwefelsäure und ihre Beziehungen zur Uroferrinsäure. Als die Hauptergebnisse der Arbeit müssen die folgenden hervorgehoben werden. In den im normalen Menschenharn vorkommenden stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren, die unl. Mercurisalze, wasserl., alkoholunl. Bariumsalze bilden, ist ein Teil des Schwefels in Form von Ätherschwefelsäure enthalten. Die „Alloxypoteinsäure“, die Ätherschwefelsäure enthält, ist keine einheitliche Substanz. — Aus der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lsg. der „Alloxypoteinsäure“ läßt sich durch Eisenalaun eine Substanz isolieren, die sich wie Uroferrinsäure verhält, Ätherschwefelsäure, jedoch keinen mit Alkali abspaltbaren Schwefel enthält. Der von BONDZYNSKI als „Urochrom“ beschriebene Stoff enthält diesen oder einen anderen Farbstoff nur in geringer Menge, ist aber selbst kein Farbstoff. Bei einer Neudarst. der Uroferrinsäure (cf. Original) wurde ein Präparat erhalten, dessen Gehalt an Ätherschwefelsäure qualitativ sichergestellt wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 129—45. 20/6. [13/5.] Leipsig. Chem. Abt. des physiolog. Inst. der Univ.)
ROMA.

W. Achelis u. Fr. Kutscher, *Der Nachweis organischer Basen im Pferdeharn*. Vf. stellten bisher von den im Pferdeharn vorhandenen organischen Basen das γ -Methylpyridin dar. Bei der weiteren Aufteilung des Pferdeharnes wandten sie folgendes Verf. an. 10 l durch Kieselgur filtrierter Pferdeharn wurden nach starkem Ansäuern mit HCl mit Phosphorwolframsäure gefällt; die Lsg. der aus dem Phosphorwolframat dargestellten kohlensauren Basen wurde durch HNO₃ schwach übersäuert, die Alloxurbasen, Kreatin, Kreatinin u. Methylguanidin durch AgNO₃ und Barytwasser abgetrennt, aus dem Filtrat die Basen wiederum mit Phosphorwolframsäure gefällt, dann in die Chloride überführt, in h. A. aufgenommen u. mit alkoh. 20%ig. Platinchloridlsg. gefällt. Der Nd. der Platinat wurde in h. W. gel., mit H₂S zers., die Chloride zum dünnen Sirup eingengt, mit 30%ig. wss. Goldchloridlsg. gefällt. Ein Teil des Öles wurde nach einigen Tagen krystallinisch, ein anderer bleibt unverändert ölig. Die abgeschiedenen Goldverb. werden in h., salzsäurehaltigem W. aufgenommen, mit H₂S zersetzt die Chloride zum Sirup eingengt, in absol. A. aufgenommen und die alkoh. Lsg. mit alkoh. Sublimatlsg. gefällt, die Hg-Verb. in h. W. gelöst mit H₂S zers. die zum Sirup eingengten Chloride mit 30%ig. wss. Goldchloridlsg. gefällt. Die ausfallende Goldverb. krystallisiert schnell u. vollkommen. Aus h. salzsäurehaltigem W. umkrystallisiert hellgelbe, derbe, glänzende, in k. W. unl. Nadeln. Zus., C₉H₉(CH₃)N·HCl·AuCl₃, u. F. (201° unter schwachem Aufschäumen) zeigen, daß das Aurat des γ -Picolins vorlag. Ausbeute ca. 0,7 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 91—94. 20/6. [4/5.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.)
ROMA.

Lafayette B. Mendel u. Frank P. Underhill, *Ist der Hundespeichel amylolytisch aktiv?* Vf. konnten auf Grund einer Reihe von Unters. nachweisen, daß Hundespeichel keine Einw. auf Stärkekleister ausübt. (Journ. of Biol. Chem. 3. 135—43. Mai. [19/3.] Yale Univ. SHEFFIELD Laboratory of Physiological Chemistry.)
BRAHM.

Jacques Loeb, *Zur Analyse der osmotischen Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigelleier*. Frühere Unters. wie die vorliegende Arbeit (näheres cf. Original) führen

zu dem Ergebnis, daß die ursprüngliche, rein osmotische Methode der Entwicklungs-
 erregung unbefruchteter Seeigeleier auf die (zeitlich trennbare) Wrkg. zweier Agen-
 zien der Erhöhung des osmotischen Druckes bei relativ niedriger Konzentration der
 HO-Ionen, zweitens der OH-Ionen in höherer Konzentration ist. Das Wesen des
 Befruchtungsvorganges scheint wesentlich in einer Anregung oder Beschleunigung
 von Oxydationsprozessen zu liegen, welche die Voraussetzung für die Nucleinsynthese
 bilden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 181—204. 4/6. HERZSTEIN Research Lab.
 of the Univ. of California. Berkeley.) RONA.

J. Tissot, *Apparat für Versuche, die dauerndes Verweilen und Arbeiten in nicht
 respirablen Atmosphären gestatten.* Vf. gibt eine genaue Beschreibung des bei seinen
 Vers. (S. 344) angewandten App. zur nasalen Atmung, dessen Einzelheiten aus
 dem Original zu ersehen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1291—93. 10/6.
 [3/6.*]) LÖB.

R. Gottlieb und R. Stangassinger, *Über das Verhalten des Kreatins bei der
 Autolyse.* Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der ausführlichen Arbeit müssen
 folgende hervorgehoben werden. Bei der Autolyse des Muskels u. anderer Organe
 wird im Beginne *Kreatin* gebildet. Vorhandenes und zugesetztes Kreatin werden
 bei der Autolyse durch einen Fermentvorgang zum Teil in *Kreatinin* umgewandelt.
Kreatin und *Kreatinin* werden mit fortschreitender Autolyse durch abbauende Fer-
 mente zerstört. Das Ineinandergreifen dieser Vorgänge bedingt eine komplizierte
 Kurve für die *Kreatin*- und *Kreatinin*-werte autolyzierter Organextrakte u. Preßsäfte,
 da nebeneinander *Kreatin*-bildung, Umwandlung in *Kreatinin* u. Zerstörung beider
 Körper anzunehmen ist. Die nachgewiesenen Fermentwrkgg. sind auch im Harne
 zu erkennen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 1—41. 20/6. [20/4.] Heidelberg. Pharmakol.
 Inst. der Univ.) RONA.

F. Weiss, *Untersuchungen über die Bildung des Lachsprotamins.* Bei der bei
 Reifung der Testikeln des Reinalachses erfolgten Umlagerung des argininarmen
 Muskeleiweißes in das argininreiche Spermaprotein, das Salmin, wird nach der An-
 nahme von KOSSKEL der Monoaminoesteranteil, wie auch die Lysingruppe des ersteren
 größtenteils zerstört, während das Arginin erhalten bleibt. Letzteres bildet mit
 einer geringen Menge Monoaminsäure das Salmin. Es muß demnach aus dem zer-
 störten Muskeleiweiß so viel Arginin hervorgehen können, wie in dem neugebildeten
 Protamin enthalten ist. Um dies festzustellen, bestimmte Vf. einerseits den ganzen
 Argininvorrat, der Muskelsubstanz eines den Rhein aufwärts wandernden Lachses,
 andererseits den $\%$ -Gehalt des Muskeleiweißes an Arginin. Die gefundenen Daten
 bestätigen die erwähnte Annahme vollkommen. So besitzt z. B. nach den Analysen
 des Vf. am Jakobssalm ein 9600 g schwerer Lachs zur Zeit der Einwanderung in
 den Rhein in seinem Rumpfmuskelfleisch (ca. 6762 g) einen Vorrat von 60 g Arginin
 (daneben 14,1 g Histidin und 93 g Lysin). Zur Laichzeit wird das Körpergewicht
 des Tieres auf ca. 9 kg reduziert, u. es sind ca. 22,8 g Arginin in Form des Salmins
 in seinen Testikeln vorhanden; er braucht vom Argininvorrat des Rumpfmuskels nur
 38% zum Aufbau der Testikel zu entnehmen. (Näheres cf. Original.) (Ztschr. f.
 physiol. Ch. 52. 107—20. 20/6. [6/5.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und Robert Hoffmann, *Einige Versuche mit Hefepreßsaft.*
 Verss. zur Entfernung der Endotryptase. Legt man Blutfibrinflocken 4 bis

5 Stdn. bei Zimmertemperatur in Hefepreßsaft ein (8-stünd. Digerieren bei 0° ist ohne Wrkg.), so wird ein Teil der in dem Saft vorhandenen *Endotryptase* auf den Flocken festgelegt (vgl. M. JACOBY, Biochem. Ztschr. 2. 144. 247; C. 1907. I. 180. 358); derartig vorbehandelte, nachher sorgfältigst abgewaschene Flocken verflüssigen mit etwas Sodalg. versetzte Chlf., bezw. Phenolgelatine bei 22° in 3—4 Tagen. Die Gärkraft des Saftes wird durch die Behandlung mit Blutfibrinflocken stark herabgesetzt, ohne daß jedoch die Flocken selbst irgend welche Gärwirkung annehmen. — Verss. zur Trennung der Maltase von der Zymase. Da nach Unterss. von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2990. 3480; C. 94. II. 1044; 95. I. 389; Ztschr. f. physiol. Ch. 26. 73; C. 98. II. 1177; vgl. auch F. RÖHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3253; C. 95. I. 157) die *Maltase* gegen A. empfindlich zu sein scheint, wurde versucht, durch Eintragen von 1 Tl. Hefepreßsaft in ein Gemisch von 8 Tln. A. mit 4 Tln. Ä., wodurch die Zymase an sich nicht leidet (E. BUCHNER und R. ALBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 266. 971; C. 1900. I. 678. 1034), die Maltase zu zerstören. Die erhaltene Fällung vergor indessen Glucose, Rohrzucker und Maltose gleich gut. Wurde aber die erste Fällung in W. gel., von der Trübung absentrifugiert und nochmals ebenso gefällt, so vergor der nunmehr erhaltene Nd. Maltose nur $\frac{1}{4}$ so stark wie Glucose. Es scheint hier also in der Tat eine, wenn auch geringe, Schädigung der Maltase eintreten.

Hefepreßsaft und Ozon. Beim Einleiten von Ozon in Hefepreßsaft (10,4 bis 34,8 mg pro 20 ccm) tritt Schäumen und allmähliche Gerinnselabscheidung ein. Dabei verliert der Saft viel von seiner Gärkraft, sowohl gegenüber der Glucose als dem Rohrzucker; es wird umsomehr Zymase zerstört, je mehr Ozon eingeleitet wurde. — Einfluß von Phenol auf die Gärwirkung des Preßsaftes. Zusatz von festem, gepulvertem Phenol zu Hefepreßsaft verursacht starke Eiweißfällung. Daher wurde stets so verfahren, daß wss. Lsgg. von Phenol in den Preßsaft eingetropft wurden, wobei auf Zugabe von 0,5—1% eine Trübung erst nach längerer Zeit erfolgte. Die Gärkraft wird durch die Ggw. von 0,5% Phenol kaum merkbar bis um $\frac{1}{2}$, durch 1% um die Hälfte etwa bis $\frac{2}{3}$ vermindert. Lebende Hefe wird durch derartige Zusätze getötet (KNOESSEL, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 8. 304; C. 1902. I. 943). — Es folgt eine Entgegnung von E. Buchner an TH. BOKORNY und HUGO FISCHER, im wesentlichen über Giftwrkkg. und über die Frage, ob die Enzyme in irgend einer Weise noch als lebend zu bezeichnen seien, welche entsprechend dem stets vertretenen Standpunkte des Vfs. scharf verneint wird. Die zelltötende Wrkg. des Toluols dürfte auf der Zerstörung der Grenzflächen der einzelnen Arbeitsstätten im Protoplasma beruhen. (Biochem. Ztschr. 4. 215—34. 12/6. [1/5.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.)

MEISENHEIMER.

N. Junitzki, *Über Zymase aus Aspergillus niger*. Bei vollem Luftzutritt gezüchtete Mycelien dieses Pilzes lieferten nach dem BUCHNERschen Verf. in guter Ausbeute einen Preßsaft, der nach Zusatz von 20% Glucose bei etwa eintägigem Luftdurchleiten geringe Mengen von A. u. CO₂ bildete; z. B. wurden aus 200 ccm Saft 70,4 mg CO₂ und 63,1 mg A. erhalten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 210—12. 28/5. [22/4.] Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

MEISENHEIMER.

H. Bechhold, *Zur „inneren Antiseptis“*. Vf. weist an Verss. mit Tetrachlor-o-diphenol nach, daß die Herabsetzung der Desinfektionswrkg. im Organismus (vgl. BECHHOLD und EHRLICH, Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 173; C. 1906. I. 1444) auf eine Bindung des Desinfiziens durch das Blutserum zurückzuführen ist, und daß die rein biologische Begünstigung des Bakterienwachstums durch bessere Lebens-

bedingungen, wenn überhaupt vorhanden, nur eine nebensächliche Rolle spielt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 177—80. 20/6. [22/5.] Frankfurt a. M. K. Inst. für exper. Therapie.)
 RONA.

Medizinische Chemie.

H. Martel, *Die Anwendung der Radioskopie und Radiographie zur Besichtigung tuberkulösen Fleisches*. Da tuberkulöse Verletzungen bei Rindern und Schweinen meist mit der Ablagerung von Kalksalzen verbunden sind, lassen sie sich häufig radioskopisch oder schärfer noch radiographisch nachweisen. Vf. beschreibt Methode und Resultate. Wenn auch nicht immer ganz zuverlässig — es kann tuberkulöse Veränderung vorliegen, auch ohne daß die Schatten der Kalksalze auftreten — so ist die Verwendung der Methode zur Erkennung der Tuberkulose und anderer chronischer Knochenveränderungen zu empfehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1298—1300. [10/6.].)
 LÖB.

Eduard Pfüger, *Untersuchungen über den Pankreasdiabetes. Vorläufige Mitteilung*. Totalexstirpation des Pankreas erzeugt bei richtiger Anordnung des Vers. beim Frosch (wie beim Hunde) einen spätestens 5—6 Tage nach der Operation eintretenden, bis zum Tode währenden Diabetes. Einpflanzung von frischem Pankreas in die Bauchhöhle oder unter der Rückenhaut der Frösche verhinderte die Entstehung des Diabetes niemals und hatte auf den Verlauf desselben keinen Einfluß. Wird beim Frosch das Duodenum mit äußerster Schonung des Pankreas exstirpiert, so entsteht ein stärkerer Diabetes, aber von demselben Charakter wie der durch die Totalexstirpation des Pankreas bedingte. Wird jede unmittelbare funktionelle Beziehung zwischen Duodenum und Pankreas operativ aufgehoben, entsteht abermals derselbe nur meist noch stärkere Diabetes, als nach Totalexstirpation des Pankreas selbst. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 265—66. 4/6. Bonn. Physiolog. Lab.)
 RONA.

Nicolle, *Über die Behandlung der Trypanosomiasen mittels Bensidinfarbstoffen*. Bericht über die Vers. von LADERAN u. MESNIL über Anwendung von NaAsO_2 und eines Humanserums, sowie von EHRLICH und SHIGA über die Wirkung von Trypanrot bei Trypanosomiasisarten, ferner über die Wirkungen des Atoxyle. Nicolle und Mesnil fanden, daß die wirksamen Körper Naphthalinnatur in den Seitenketten und in diesen mindestens eine NH_2 - und zwei SO_3H -Gruppen besitzen müssen. Als bestes Mittel zur Behandlung von tierischer Nagana, Mal de Caderas und Surra ist zurzeit der aus o-Dichlorbensidin und H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,8-disulfosäure) resultierende Azofarbstoff, während zur Behandlung der Residive als Komponente der H-Säure zweckmäßig Diaminodiphenylharnstoff gewählt wird. Letztere Kombination wirkt auch bei menschlicher Trypanosomiasis am besten, vor allem bei alternierender Darreichung mit Atoxyl. — Es werden die mit den mitgeteilten Resultaten übereinstimmende Befunde von EHRLICH u. LADERAN erwähnt, sowie die Beobachtung von WENYON, daß bei Infektion durch Trypanosoma dimorphon (bei Pferden und Wiederkäuern) die roten Farbstoffe besser wirken, als die blauen, während bei den anderen Trypanosomiasen die blauen die weitaus überlegenen sind. (Pharm. Zentralhalle 48. 461—64. 6/6. 490. 13/6.)
 LÖB.

Agrikulturrechemie.

A. Stutzer, Agrikulturrechemie. Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 547—49. 29/5. 561—62. 1/6.) BLOCH.

B. Sjollesma, Chemische Veränderungen und damit Hand in Hand gehende Abnahme der Fruchtbarkeit von Torfboden durch Anwendung von Hilfsdüngstoffen. (Kursus Bericht über einen auf dem Kongreß zu Leiden gehaltenen Vortrag.) Es wird der Ursache einer Krankheit nachgegangen, die sich in der Regel vom Monat Mai an auf einer ganzen Anzahl Äcker der Torfkolonien von Groningen u. Drenthe am Hafer zeigt. Die Blätter des Hafers werden schlapp, bekommen einen Knick u. werden gelb, die Wurzeln der erkrankten Pflanzen sind schlecht entwickelt, u. viele Pflanzen sterben ab. Es zeigte sich nun, daß gesunder Boden stets deutlich sauer reagierte, während der kranke Boden alkalisch war. Kranker Boden absorbierte auch mehr Soda u. enthielt mehr in CO_2 -haltigem W. l. Kalk. Das konnte damit in Zusammenhang stehen, daß man an den Stellen des Landes, wo man den kranken Boden besonders häufig fand, viel mit Muscheln gedüngt hatte, so daß der kohlensaure Kalk der Muscheln mit den Alkalisalzen des Kunstdüngers zu einer alkal. Rk. des Bodens Anlaß gegeben haben konnte.

Gegen die Annahme aber, daß die alkal. Rk. an sich die Krankheit verursachte, sprach: 1., daß neuer kreidereicher Polderboden selbst nach Düngung mit Chilesalpeter gesund war, 2., daß Hafer gegen Alkali weniger empfindlich ist als z. B. Erdäpfel und 3., daß durch Zusatz kleiner Mengen Mangan- oder Ammoniumsulfat zum Boden eine kranke Pflanze gesund wurde.

Demnach war zu vermuten, daß der Humus eine Rolle bei der Krankheitserregung spielte, da sich der Torfboden durch seinen Reichtum an Humus von anderen Bodenarten unterscheidet. Der kranke Boden war in Ammoniak weniger l. als der gesunde, außerdem war aber seine Autoxydation durch das Alkaliswerden befördert worden. Die gesteigerte Autoxydation kann schädlich werden: 1. durch zu großen Sauerstoffverlust der Bodenatmosphäre u. als Folge davon ungenügende Tätigkeit, bezw. Absterben der Wurzeln, 2. durch B. schädlicher Reduktionsverbb., z. B. Sulfiden in dem sauerstoffberaubten Boden, 3. durch B. von H_2O_2 u. anderen Peroxyden. Hier scheint in Anbetracht der sicheren Wrkg. einer kleinen Menge MnSO_4 vor allem die Peroxydbildung in Betracht zu kommen, und Vf. denkt sich den günstigen Einfluß des MnSO_4 so, daß durch Umsetzungen im Boden hydratische Oxyde des Mn entstehen, die das H_2O_2 sehr schnell zersetzen. MnO_2 wird dadurch oxydiert, Mn_2O_3 zersetzt H_2O_2 unter Sauerstoffbildung und ebenso MnO , dabei als Katalysator wirkend. Ähnlich wie Mn wirken auch Fe-Verbb. (Chemisch Weekblad 4. 365—69. 8/6.) LEIMBACH.

H. Roemer u. G. Wimmer, Die Bedeutung der an der Rübenpflanze durch verschiedene Düngung hervorgerufenen äußeren Erscheinungen für die Beurteilung der Rüben und die Düngebedürftigkeit des Bodens. Gestützt auf ein durch langjährige Verss. und Unterss. gewonnenes Material geben Vf. eine eingehende Darst. der eigenartigen Erscheinungen, welche Zuckerrübenpflanzen im Äußeren u. in der Zus. zeigen, wenn sie nicht genügende Mengen eines der 3 Nährstoffe: Stickstoff, Kali u. Phosphorsäure zur Verfügung haben, oder wenn sie gleichzeitig unter der Einw. von Nematoden stehen. Im Anschluß hieran wird die Bedeutung dieses Verhaltens der Rüben für den praktischen Rübenbau, speziell in bezug auf die Erkennung der Mangelercheinungen im freien Felde, die Feststellung des Ernährungs-

zustandes der Rüben und damit auch des Düngbedürfnisses des Bodens beleuchtet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1—58. Jan. Bernburg. Vers. Stat.; Sep. v. Vf.)
MACH.

Analytische Chemie.

Francis C. Frary, Über einen neuen Apparat für elektrolytische Schnellmethoden. Man hat neuerdings die elektrolytische Metallfällung durch Anwendung rotierender Elektroden zu einer Schnellmethode ausgearbeitet. Dieses Verf. beansprucht jedoch ständige Aufsicht und wird daher durch ein neues ersetzt, welches ohne Anwendung beweglicher Teile oder eines Motors arbeitet. Der App. beruht auf dem bekannten Gesetz, daß sich ein vom Strom durchflossener Leiter, der quer zur Feldrichtung in einem magnetischen Felde liegt, zu bewegen strebt. Deswegen wird das Elektrolyiergefäß in einen starken Elektromagneten eingebaut. Je nachdem, ob man eine Platindrahtnetz- oder Quecksilberkathode anwendet, muß der App. eine verschiedene Form erhalten, die durch Abbildungen erläutert werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 308—9. 7/6. [9/5.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.)
SACKUR.

Henry J. S. Sand, Notiz zur Bestimmung des Antimons durch Elektroanalyse seiner Sulfosalzlösungen. Der Vf. hat mit dem von ihm beschriebenen App. zur elektrolytischen Schnellbest. (Journ. Chem. Soc. London 91. 374; C. 1907. I. 1466) Antimon aus seinen Sulfosalzslgg. abgeschieden und bestätigt die Ergebnisse von FORSTER und WOLFF und von DORMAAR (S. 180 und Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 349; C. 1907. I. 759). Es wurden ebenfalls stets zu hohe Resultate erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 326—27. 14/6. [27/5.] University College. Nottingham.)
SACKUR.

L. Marino, Qualitativer Nachweis kleiner Mengen von Thallialsalen bei Gegenwart von Thalliosalen. Schon C. RENZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1110; C. 1902. I. 937) beobachtete, daß die Thallialsalze oxydierende Eigenschaften besitzen, und erwähnt, daß Thallchlorid mit α -Naphthylamin eine Violettfärbung gibt. In ähnlicher Weise läßt sich nun nach Vf. ein Nachweis der Thallialsalze erbringen, indem man zu einer sehr verd., mit einigen Tropfen KOH alkal. gemachten Lsg. des Thallialsalzes eine gesättigte Lsg. von α -Naphthol und alsdann eine ganz geringe Menge von Dimethyl-p-phenylendiamin fügt. Man erhält so die Blaufärbung der Indophenole. Diese Rk. ist weit empfindlicher als die von Thalliosalen mit Jodkali u. gestattet noch bei Ggw. von Thalliosalen den Nachweis von Thallialsalen selbst im Verhältnis von 1 Teil TI in 30000 Tln. W. Die Ggw. von Na-, K- und NH_4 -Salzen wirkt nicht störend, dagegen verliert die Rk. natürlich an Wert, wenn neben den Thallialsalen noch andere oxydierend wirkende Substanzen, wie z. B. Ferrisalze, Ammoniumpersulfat etc. zugegen sind. (Gas. chim. ital. 37. I. 55—58. 12/2. 1907. [Juli 1906.] Florenz. Chem.-pharmazeut. Laboratorium des Ist. di Studi superiori.)
ROTH Cöthen.

Arrigo Mazzucchelli, Über die Bedingungen der quantitativen Fällung des Uranperoxyds. (Gas. chim. ital. 37. I. 144—62. — C. 1907. I. 303. 304.)
ROTH-Cöthen.

G. Bianchi, Titration des Bleies ohne Indicatoren. Vf. empfiehlt die von ihm und TARUGI (Gas. chim. ital. 36. I. 347; C. 1906. II. 708) angegebene Methode zur Bestimmung der Sulfate und der Bariumsalze auch zur Ermittlung von Blei, für das es an einem einfachen zuverlässigen titrimetrischen Verf. fehlt. Die Methode ist ganz dieselbe wie früher beschrieben. 10—15 ccm der betreffenden Bleilsg., die

in der gewöhnlichen Weise wie zur Fällung von Bleichromat bereitet wird (Essigsäurelag., bzw. bei Ggw. von HNO_3 Zusatz von überschüssigem Natriumacetat) werden im Wasserbade etwas erwärmt. Zur Darst. der Kaliumbichromatlag. verwendet Vf. 7,117 g ganz reines, mehrmals umkrystallisiertes, gut getrocknetes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 l destilliertem W., so daß 1 ccm dieser Lag. 0,01 g Pb entspricht. Zur Kontrolle der Titerlag. dient chemisch reines Blei (0,4721 g), das in möglichst wenig HNO_3 gel., mit NH_3 neutralisiert u. nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat genau auf 1 Vol. von 47,21 ccm gebracht wurde. Bei der Best. selbst liest man direkt die Zahl der verbrauchten ccm bis zum Eintritt einer Trübung ab, ohne wie in der früher angegebenen Weise verfahren zu brauchen. Vergleichende Bestimmungen nach der neuen Methode u. der gewichtsanalytischen mittels Schwefelsäure u. A. zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. (Boll. Chim. Farm. 46. 385 bis 389. Mai 1907. [Nov. 1906.] Pisa. Chem.-Pharm. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur Stähler, *Über die Trennung und Bestimmung von Wismut und Quecksilber nach der Natriumphosphatmethode.* Die früher beschriebene Trennungsmethode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3862; C. 1906. I. 197) wird zur Vermeidung von Schwierigkeiten in einzelnen Punkten modifiziert. Vor dem Zusatz des Tri-natriumphosphats gibt man erst 3 ccm 10%ig. reiner Orthophosphorsäure hinzu und verdünnt mit siedendem Wasser auf ca. 200 ccm; während der Fällung darf dann die Lag. nicht neutral oder gar alkalisch werden, damit nicht unl. wasserfreies Oxychlorid entsteht; zweckmäßig setzt man einige Tropfen Rosolsäure hinzu. Man dekantiert durch einen Goochtiigel und setzt noch so viel Natriumphosphat zum Filtrat, daß es fast neutral wird. Bei einer eintretenden Trübung wird noch einmal aufgekocht und wieder dekantiert. Nun wäscht man zweimal mit einer sd. Waschflüssigkeit, welche in 200 ccm W. 1 g Ammoniumnitrat und 4 Tropfen konz. HNO_3 enthält, und bringt den Nd. in den Tiegel, worauf noch ein- bis zweimal ausgewaschen wird. Die früher zum Waschen verwendete 1%ig. HNO_3 ist zu stark und löst etwas Bi-Salz. Das aus dem Filtrat nach der alten Angabe gefällte HgS ist von dem eingeschlossenen Natriumphosphat durch sehr gündliches Auswaschen zu befreien. (Chem.-Ztg. 31. 615—16. 19/8. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) FRANZ.

L. Mascarelli und A. Blasi, *Einige Bemerkungen zu den Bestimmungen der Jodzahl in Ölen.* Vf. besprechen die Geschichte der HÜBLschen Jodzahl u. ihrer Abänderungsvorschläge, insbesondere die Methoden von WIJS u. HANUS. Nach diesen letzteren beiden haben Vf. die Jodzahlen von *Oleädsäure*, *Linoleädsäure*, *Elaeidsäure*, 2 Mustern *Olivenöl*, von *Cottonöl*, *Erdnußöl*, *Rüböl*, *Sesamöl* und *Leinöl* bestimmt und die Einw. der betreffenden Lsgg. bei den Fettsäuren bis auf 12 Stdn., bei den Ölen bis auf 2 Stunden bei einer Temperatur von 15—20° ausgedehnt. Vf. können im allgemeinen die Ergebnisse von JUNGCLAUSSEN, TOLMAN u. MUKSON, KITT, PANCHAUD, DEITER u. a. bestätigen. Bei der WIJSschen Lag. genügt sumeist eine $\frac{1}{2}$ —1 std. Einw., nach 1 Stunde wurden übereinstimmende Zahlen erhalten, die den HÜBLschen sumeist etwas überlegen waren; die Temperatur ist bei der WIJSschen Methode offenbar von Einfluß. Die nach den Angaben von PANCHAUD (C. 1904. I. 1177) ausgeführte HANUSsche Methode ergab niedrigere Zahlen als nach der WIJSschen, die jedoch gut mit den HÜBLschen Werten übereinstimmen. Die HANUSsche Lag. läßt sich leicht bereiten, ihr Titer ist ebenso gut haltbar wie der der WIJSschen Lag.; die Absorption der HANUSschen Lag. geht sehr rasch vor sich und die Resultate verändern sich kaum, auch wenn eine zweite Titration erst nach 2 Stunden vorgenommen wird. Nach alledem verdient die HANUSsche Jodmethode eine nähere Erforschung und eine weitere Prüfung auf möglichst breiter

Grundlage. (Gas. chim. ital. 37. I. 113—24. 7/3. 1907. [August 1906.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. M. Albahary, *Neue Methode zur Trennung und Bestimmung der organischen Säuren in den Früchten und Gemüsen*. Man wägt die zu analysierende Substanz trockenst sie bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, pulverisiert sie und erschöpft sie im Soxhletapp. nacheinander durch Chlf., Ä. und 90%ig. A. Das Chlf. entzieht der M. das Fett, den größten Teil der Farbstoffe und einige Alkaloide; Ä. und A. nehmen die freien organischen SS. auf. Bei 15° ist *Bernsteinsäure* in Ä. zu 1,26, in A. zu 12,5%, *Weinsäure* in Ä. in Spuren, in A. zu 41,1%, *Para-weinsäure* in Ä. zu 1,08, in A. zu 2,08%, *Citronensäure* in Ä. zu 9,1, in A. zu 75,90%, *Oxalsäure* in Ä. zu 1,26, in A. zu 12,81%, *Äpfelsäure* in Ä. zu 8,4% l., in A. ll. Nach beendeter Extraktion verdampft man den Ä. und A., vereinigt die beiden Rückstände, nimmt die M. in 100 ccm W. auf und bestimmt in 10 ccm der Lag. die Acidität durch n. Natronlange.

Die mit Chlf., Ä. und A. erschöpfte Substanz bringt man in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben, versetzt sie mit der genügenden Menge A. und 10 bis 20 ccm alkoh. HCl, erhitzt sie auf dem Wasserbade, filtriert und wäscht Filter samt Inhalt mit h. A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. Den alkoh. Auszug samt Waschflüssigkeit neutralisiert man durch NH_3 , destilliert den A. zum größten Teil ab, vereinigt den Rückstand mit der zuvor durch NH_3 neutralisierten Lag. der freien SS. und fällt die Fl. durch Bleiacetat aus. Den Nd. filtriert man ab, behandelt ihn noch feucht eine Stunde mit verd. Essigsäure bei 70°, wodurch nur das Bleimalat gel. wird, filtriert, neutralisiert das Filtrat und versetzt es mit 2 Vol. A., wodurch das Bleimalat wieder ausgeschieden wird. Den die übrigen SS. enthaltenden Bleiniederschlag suspendiert man in W., zers. ihn durch H_2S , filtriert, engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, versetzt dieses mit etwas Essigsäure u. CaCl_2 und läßt das Calciumoxalat während 24 Stunden in der Wärme auskrystallisieren. Das Filtrat des Oxalatniederschlages versetzt man mit Kaliumacetat und 2 Vol. 95%ig. A., filtriert nach einer Stunde vom ausgeschiedenen Weinstein ab u. teilt das Filtrat, welches nur noch Citronen- und Bernsteinsäure enthält, in 2 Teile. In dem einen Teile fällt man die Bernsteinsäure durch gelatinöses Ferrihydrat als $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$, den anderen Teil engt man auf ein sehr kleines Volumen ein, versetzt es mit 3 Vol. A. und fällt durch Ba-Acetat die Citronen- und Bernsteinsäure zusammen als Ba-Salze aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1232—33. [3/6].)

DÜSTERBEHN.

W. H. Mc Lauchlan, *Die Bestimmung flüchtiger Säuren in Handelsmilchsäure*. In der Annahme, daß *Milchsäure* in verd. Lag. praktisch nicht flüchtig sei, hat man zur Best. flüchtiger SS. in Milchsäure das Verf. angenommen, die verd. Lag. der Milchsäure dreimal nach jedesmaligem Ergänzen des verdampften W. auf dem Wasserbade einzuengen u. den Verlust an S. titrimetrisch zu ermitteln. Die Nachprüfung der Methode ergibt nun, daß Milchsäure selbst unter diesen Bedingungen flüchtig ist, womit das Verf. wertlos wird; der beim Verdampfen der wss. Lag. fortwährend festzustellende Säureverlust kann nicht auf Anhydridbildung zurückgeführt werden. Andererseits ist aber die Verflüchtigung nicht so groß, daß die offizielle Untersuchungsmethode ungenau wird, bei welcher zwei Destat. u. dann eine dritte der Destillate ausgeführt werden. (Nach Journ. of the American. Leath. Chem. Assoc. 2. Nr. 1. 15; aus Collegium 1907. 205—8. 1/6. 209—11. 8/6.) FRANZ.

Ottorino Carletti, *Über ein Kriterium der Reinheit von Salicylsäure*. *Salicylsäure* enthält von ihrer Darst. her leicht noch *Phenol*. Zum Nachweis desselben behandelt Vf. 0,25 g *Salicylsäure* in einem Mörser mit 5 ccm destilliertem W., gießt

in ein gewöhnliches Reagensglas, fügt 2 Tropfen einer alkoh. 2%/ig. Furfurolslg. hinzu und gießt nach vorsichtigem Durchschütteln behutsam 2–3 ccm konz. H_2SO_4 längs der Gefäßwände hinzu, derart, daß die H_2SO_4 am Boden des Rohres bleibt. An der Berührungsszone der beiden Fl. entsteht sogleich, auch wenn die Menge der angewandten Salicylsäure nur 0,00005 g Phenol enthält, ein gelber Ring, über den sich je nach der Menge des Phenols mehr oder weniger schnell ein tieferer Ring schichtet. Dieselbe Methode kann auch zur Prüfung von Salzen der Salicylsäure auf Phenolate dienen. Reine Salicylsäure zeigt keine Färbung. (Boll. Chim. Farm. 46. 421. Juni.) ROTH-Cöthen.

P. Bohrisch, *Eine neue Anwendung der Vanillin-Salzsäurereaktion für den Nachweis von Campher*. Vanillinsalzsäure gibt mit einer Reihe von chemischen Verbb. Farbenrk., so auch, wie Vf. gefunden hat, mit natürlichem Campher. Es standen dem Vf. zwei Muster Japancampher zur Verfügung, von denen eines in Stücken (I), das andere (II) als Krystallmehl vorlag; beide erwiesen sich durch F. (174–175°) und ihre n. Rechtsdrehung als Naturprodd. Campher I gab mit Vanillinsalzsäure (1 Teil Vanillin in 100 Tln. 25%/ig. HCl gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung, Campher II dagegen eine rosa Färbung; beim Erwärmen verhielten sich aber beide Proben sehr ähnlich. Zur *Ausführung der Rk.* wurde eine kleine Menge zerriebenen Camphers in einem Proberröhrchen mit 1 ccm Vanillinsalzsäure übergossen und vorsichtig erwärmt; Temperaturen zwischen 75 u. 100° erwiesen sich als am günstigsten. Muster I zeigte hierbei eine über Hellgrün nach Blau gehende Färbung, Muster II eine rosa Färbung, die bald in Blaugrün überging. Nach 24stdg. Stehen in der Kälte zeigte der Inhalt beider Gläser eine grüne Färbung. Borneol (Borneo- oder Sumatracampher) verhielt sich fast genau wie Campher I. Zwei Proben künstlicher, optisch inaktiver Campher gaben dagegen weder in der Kälte, noch in der Wärme mit Vanillinsalzsäure eine Rk. Ein Gemisch von 10% natürlichem und 90% künstlichem Campher gab mit dem Reagens noch eine deutliche blaue Färbung, dagegen gab ein Gemisch, das nur 5% an natürlichem Campher enthielt, keine Rk. mehr.

Auch ein Gemisch gleicher Teile Vanillinsalzsäure und konz. H_2SO_4 gab mit beiden Proben natürlichen Camphers eine Rk. Zuerst entstand sowohl bei diesem als auch bei künstlichem Campher und bei Borneol eine Gelbfärbung der Substanz, die bei natürlichem Campher nach $\frac{1}{2}$ –1 Stunde in Schmutzigrün und nach 7–8 Stunden über Dunkelgrün in Indigoblau übergegangen war. Borneol zeigte zunächst eine orangene Färbung, die sich nach der gleichen Zeit in Blaugrün verwandelt hatte. Bei den beiden künstlichen Camphern war keine weitere Färbung zu bemerken; die gelbe Färbung hatte vielmehr nach 1 Stunde einer milchigen Trübung Platz gemacht. Die Rk. trat am besten in der Kälte ein; Vf. verwendete dazu je etwa 0,1 g Campher, den er auf einem Uhrglase mit 10 Tropfen des erkalteten Säuregemisches übergießt.

Mit Hilfe dieser beiden Rkk. ist also natürlicher Campher leicht von künstlichem zu unterscheiden; dagegen versagt die Vanillinsalzsäurerk., wenn künstlicher Campher im Gemisch mit natürlichem nachgewiesen werden soll. In einem solchen Falle ist die Polarisation der alkoh. Lsg. allein ausschlaggebend. Worauf der Unterschied der Einw. der Vanillinsalzsäure auf natürlichen und auf künstlichen Campher beruht, vermag Vf. zurzeit nicht anzugeben; er beabsichtigt, weitere Vers. hierüber anzustellen. (Pharm. Zentralhalle 48. 527–31. 27/6.) RÜHLK.

M. Dennstedt, *Zur Elementaranalyse phosphorhaltiger Eiweißverbindungen*. Um den Übelstand, der darin besteht, daß die bei der Verbrennung phosphorhaltiger Substanzen sich bildende Phosphorsäure Kohle umschließt und sie so vor Ver-

brennung schützt, zu umgehen, empfiehlt Vf. die Verwendung glasierter Porzellanschiffchen. Die bei der Verbrennung gebildete Phosphorsäure wird von der porösen Masse des Schiffchens aufgesaugt, während die abgeschiedene Kohle zurückbleibt. Ist der P-Gehalt mehr als einige ‰, dann muß nach vollständiger Verkohlung der Substanz die Verbrennung unterbrochen werden. Man nimmt das Schiffchen heraus, stellt es in eine flache Glasflasche, gießt in diese stark verd. HCl und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Fl. dringt von außen in das Schiffchen, laugt die Phosphorsäure vollständig aus, während die Kohle fest im Schiffchen liegen bleibt. Man gießt die S. ab, wiederholt das Verf. einige Mal mit reinem W., trocknet das Schiffchen bei 120° und setzt die Verbrennung fort. Die Menge der zurückgebliebenen Kohle beträgt bei P-reichen Körpern 0,5–2‰. Auf diese Weise konnte bei Lecithin, Nucleinsäure, Kephalin, Weizenkleber etc. vollständige Verbrennung erzielt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 181–83. 20/6. [22/5.] Hamburg. Chem. Staatslaboratorium.)

RONA.

S. F. Acree, *Eine Formaldehydfarbprobe für Proteide. I.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 2. 145; C. 1906. II. 1361.) Bei Vers., eine *Farbprobe auf Proteide* aufzufinden, die zuverlässiger ist als die Biuretprobe, wurde ermittelt, daß die Formaldehydverbindung eines jeden der untersuchten Proteide mit konzentrierter H_2SO_4 eine violette Färbung gibt, während keine andere Körperklasse in gleicher Weise reagiert. Die Probe wurde meist in der Weise ausgeführt, daß 0,01 g der Substanz mit 0,1 ccm Formaldehydsg. (1:5000) versetzt und nach 2–3 Minuten mit ca. 0,5 ccm H_2SO_4 überschichtet wurde. An der Grenze der beiden Schichten tritt dann die Violettfärbung auf. Proteide gaben bei Vergleichsproben, bei denen an Stelle der Formaldehydsg. W. verwendet wurde, niemals eine Färbung, dagegen wurden bei einigen anderen der untersuchten Substanzen gefärbte Verbb. gebildet. Wird das Proteid zuerst mit H_2SO_4 und dann mit Formaldehydsg. versetzt, so tritt die Färbung nur langsam ein. Geprüft wurden 42 Proteide und 136 andere Substanzen, und zwar Aminosäure, Polypeptide, Amide, Harnstoffe, Semicarbaside, Hydrazine, cyclische N-Verbb., Zuckerarten, Ester, SS., Phenole etc. Die von O. ROSENHEIM (The Analyst 32. 106; C. 1907. I. 1809) vertretene Anschauung, daß die Rk. von der Ggw. einer Tryptophangruppe abhängig sei und auf einem Oxydationsvorgang beruhe, teilt Vf. nicht. Vom Vf. untersuchte Tryptophanproben geben rotviolette und bei Abwesenheit von Formaldehyd hellgrüne Färbungen. Vf. beabsichtigt, weitere Vers. zur Prüfung der Frage auszuführen, ob die Rk. eine Unterscheidung der einfacheren Proteide (Albumosen, Peptone etc.) von den komplexen Proteiden oder den ganz einfachen Derivaten ermöglicht. (Amer. Chem. Journ. 37. 604–19. Juni 1907. [1/7. 1906.]

ALEXANDER.

Stanley E. Benedict, *Nachweis und Bestimmung reduzierender Zucker.* Vf. stellte eine Reihe von Unters. an, um die reduzierende Eigenschaft der Zucker in alkal. Lsg. aufzuklären und ebenso die zersetzende Einw. gewisser Alkalien auf verschiedene Kohlehydrate. Wird eine 1‰ige Glucoselsg. mit 10‰ig. KOH-Lauge kurze Zeit gekocht, so verliert dieselbe das Reduktionsvermögen. Lactose in der gleichen Weise behandelt, reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte. Wird Glucoselsg. oder Lactoselsg. mit Na_2CO_3 gekocht, so resultieren Lagg., die FEHLINGSche Lsg. ebenfalls in der Kälte reduzieren. Es zeigt sich also, daß die Zucker für die starke Reduktionsfähigkeit der alkal. Lagg. nicht direkt verantwortlich sind. Vermöge dieses verschiedenen Verhaltens läßt sich *Glucose neben Lactose nachweisen*. 5 ccm einer 0,5–1‰igen Zuckerlsg. werden mit der Hälfte 10‰iger KOH-Lsg.

versetzt, 1 Minute stark gekocht und nach dem Abkühlen mit FEHLING'scher Lsg. versetzt. Ein sofort auftretender starker Nd. zeigt Lactose an.

Vf. empfiehlt dann nachstehende Lsg.: Lösung A. Krystallisiertes Kupfersulfat 69,3 g. Destilliertes W. auf 1000 ccm. Lösung B. Seignettesalz 346 g. wasserfreie Soda 200 g, destilliertes W. auf 1000 ccm. Beim Gebrauch sind auch gleiche Teile miteinander zu mischen und die erhaltene Mischung noch mit demselben Volumen destillierten W. zu verdünnen. Während Vf. mit FEHLING'scher Lsg. bei einem Glucosegehalt von 0,001% häufig negative Resultate erhielt, konnte er mit obiger Mischung bei Lsgg. mit 0,00005% Glucosegehalt absolut positive Resultate erzielen. Auch im Harn konnten mit dieser Lsg. kleinere Glucosemengen mit größerer Schärfe nachgewiesen werden. Vf. beschreibt des weiteren eine Methode zur Best. des Zuckers auf volumetrischem Wege. Die benutzten Lsgg. sind: Lösung A. CuSO_4 69,30 g. H_2O auf 1000 ccm. Lösung B. Seignettesalz 346 g, wasserfreie Soda 200 g, H_2O zu 1000 ccm. Lösung C. KCNS 200 g, H_2O auf 1000 ccm. Gleiche Volumina sind vor dem Gebrauch zu mischen und zu je 30 ccm der Mischung 2,5–5 g Na_2CO_3 zuzugeben. Die Methode beruht ebenfalls wie die von J. BANG (Biochem. Ztschr. 3, 271; C. 1907. 1. 375) darauf, daß Cu_2O bei Ggw. von KCNS sich bei Ggw. von Carbonaten als CuCNS ausscheidet. Um das Stoßen zu verhindern, empfiehlt Vf., in die kochende Fl. ein Stückchen Verbandwatte einzulegen. Die erhaltenen Resultate sind gut. Ebenfalls bei Harn. Wegen Details muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 3. 101–17. [23/3.] Yale University. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem. Mai 1907.) BRAHM.

J. Bellier, *Mikroskopische Untersuchung des Weizenmehls auf fremde Mehle, insbesondere auf Reis- und Bohnenmehl*. Vf. gibt ein Verf. an, das er mit großem Erfolge beim mikroskopischen Nachweise des Reismehles benutzt hat, und das außerdem sehr den Nachweis der Leguminosenmehle, weniger den des Roggen- u. Buchweizenmehles erleichtert. Vf. benutzt hierzu die verschiedene Empfindlichkeit der Stärkekörner der einzelnen Pflanzen gegenüber Reagenzien, die diese aufblähen und verkleistern. Von den zahlreichen, hierzu gebräuchlichen Reagenzien bedient sich Vf. des KOH. Nach ihrer Widerstandskraft gegen KOH ordnen sich die Stärkekörner in folgender Reihe: Reis, Buchweizen, Mais, Hafer, Weizen und Gerste, Roggen, Leguminosen, derart, daß Reisstärke am wenigsten, Leguminosenstärke am meisten davon angegriffen wird. Da wss. KOH zu heftig wirkt, verwendet Vf. einen Zusatz von Glycerin zur Verzögerung der Einw. und stellt sich außerdem das Reagens in dreierlei Stärken her: 1. KOH in Stangen, mit 2 Mol. W. = 5 g, Glycerin von 30° = 15 ccm, destilliertes W. = 85 ccm. — 2. Reagens Nr. 1 = 100 ccm, Glycerin von 30° = 5 ccm. — 3. Reagens Nr. 1 = 100 ccm, destilliertes W. = 300 ccm. — Gegenüber diesen 3 Reagenzien verhalten sich die einzelnen Mehle wie folgt: Von dem Reagens Nr. 1 wird Reisstärke kaum angegriffen, die Stärke aller übrigen vom Vf. untersuchten Pflanzen ist dagegen nach 1–2 Stunden verkleistert worden. Von dem mittelstarken Reagens Nr. 2 wird die Stärke von Buchweizen und Hafer weniger leicht angegriffen als die der übrigen Pflanzen. Das schwache Reagens Nr. 3 läßt bei der Stärke der Leguminosen die Kernhöhlen und die davon ausgehenden Sprünge, die kaum bei 1% der Körner ohne weiteres sichtbar sind, nach einigen Minuten deutlich hervortreten; beim Roggen wird außerdem die konzentrische Schichtung deutlicher.

Mit Hilfe dieses dreifachen Reagenses ist es somit 1. möglich, Reismehl in allen andern Mehlen nachzuweisen, da dieses allein dem Reagens Nr. 1 widersteht; 2. Reagens Nr. 2 erleichtert merklich den Nachweis von Buchweizen und Hafer in Weizenmehl. 3. Der Nachweis der Leguminosenmehle, in geringerem Maße des Roggenmehles wird durch das Reagens Nr. 3 wesentlich erleichtert. Zur Ausfüh-

rung eines Versuchs zum *Nachweise von Reismehl in Weizenmehl* verfährt Vf. wie folgt: Da Mehlmischungen nie ganz gleichmäßig sind, ist es zunächst nötig, eine gewisse Menge des Mehles längere Zeit in einem Mörser durchzumischen und dann hiervon die zur Unters. nötigen Proben zu entnehmen. Soll gleichzeitig der Klebergehalt bestimmt werden, so empfiehlt es sich, das hierbei gewonnene Stärkemehl zu benutzen, es ist indes zu beachten, daß dasselbe vor der Probeentnahme in dem Waschwasser durch kräftiges Schütteln desselben wieder aufzuschwemmen ist, und daß diese geschehen muß, solange sich die Fl. noch in Bewegung befindet. Unersäglich ist ferner, das so gewonnene Stärkemehl zu trocknen, bevor es mit dem Reagens in Berührung kommt. Es wird nun eine kleine Menge, sei es des ursprünglichen, sei es des Stärkemehls selbst auf einen Objektträger gebracht, ein Tropfen des Reagenses Nr. 1 hinzugefügt, umgerührt und mit einem Deckgläschen bedeckt. Die Beobachtung u. Mk. muß sich sofort anschließen; die Weizenstärkekörner blähen sich auf und werden immer durchscheinender, während die Reiskestärke immer sichtbarer wird. Nach 1—2 Stunden ist die Weizenstärke völlig verkleistert. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 224—23. 15/6. Lyon. Laboratoire municipal.) RÜHLE.

G. Hinard, *Über die Bestimmung des Trockenextraktes der Milch*. Eine Zers. der albuminoiden Substanzen der Milch beim Trocknen wird vermieden, wenn man 10 cem Milch mit 3 Tropfen Formol versetzt, darauf durch 5—6 Tropfen 15%ig. Essigsäure koaguliert und bei 95—100° eintrocknet. Man erhält einen nur gelblichen Rückstand, der nach dem Entfetten völlig weiß ist. Auf einen evtl. Glührückstand des künstlichen Formols ist Rücksicht zu nehmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 558—59. 20/5.) DÜSTERBEHN.

S. Küttner, *Über die Volhardsche Pepsinbestimmung*. Aus den Unters. des Vf. (bestiglich der Einzelheiten cf. Original) geht hervor, daß man bei Bestimmung der verdauenden Kraft von natürlichen Magensäften oder künstlichen Magensaftpräparaten aus den nach der VOLHARDSchen Methode erhaltenen Aciditätszunahmen weder nach der SCHÜTZ-BORISSOWschen Regel, noch nach dem Gesetze der direkten Proportion in allen Fällen auf den Pepsingehalt schließen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 63—90. 20/6. [3/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. für Experimental-Medizin.) ROMA.

Otto Folin, *Die getrennte Bestimmung von Aceton und Acetessigsäure in diabetischen Harnen*. Vf. beschreibt ein Verf., welches die getrennte Bestimmung des Acetons und der Acetessigsäure gestattet, unter Benützung derselben App., die er für die Ammoniakbest. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 161) vorgeschlagen hat. Zur Verwendung gelangen 20—25 cem Acetonlag. oder Harn, die mit 0,2—0,3 g Oxalsäure oder einigen Tropfen einer 10%igen Phosphorsäurelag. angesäuert werden. Dann fügt man 8—10 g NaCl und eine Spur Petroleum zu. In die Vorlage bringt man ca. 10 cem 40%ige KOH-Lauge, etwas W. u. einen Überschuß einer titrierten Jodlag. Sodann wird 20—25 Minuten mit einer Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Luftstrom hindurchgesaugt. Nach Verlauf dieser Zeit ist jede Spur Aceton in Jodoform umgewandelt. Nun wird mit 10 cem HCl (kons.) angesäuert und der Überschuß an Jod mit Hilfe von Thiosulfatlag. u. Stärke surücktitriert. Die Acetonbestimmung und Ammoniakbestimmung lassen sich mit der gleichen Harnprobe in einer Operation ausführen. Die erhaltenen Resultate sind gut. (Journ. of Biol. Chem. 3. 177—82. [12/4.] Waverley. Mass. McLEAN Hospital Chem. Lab. Mai 1907.) BRAHM.

Felix von Oefele, *Das spezifische Gewicht des Kotes*. Um die Best. der D. des Kotes durch Umgehung der Verwendung eines Pyknometers zu vereinfachen,

schwemmt Vf. den zu prüfenden Kot in W. auf. Sinkt dieser hierbei unter, so wird dem W. so viel konz. NaCl-Lsg. zugesetzt, bis er schwimmt; wenn der Kot aber auf dem W. schwimmt, wird absol. A. zugesetzt, bis er zu sinken beginnt. In beiden Fällen ist dann die D. der Fl. gleich der D. des Kotes; erstere ist leicht mittels eines Aräometers zu bestimmen. Vf. hat bis jetzt von 31 Kotproben nach diesem Verf. die D.D. feststellen lassen, sie schwankten zwischen 0,960—1,110. Die D. des Kotes eines gesunden Menschen beträgt 1,060 bei 25%, Trockensubstanz. (Pharm. Zentralhalle 48. 532. 27/6. Bad Neuenahr.) RÜHLE

Louis E. Levi und Edward G. Wilmer, *Reaktionen der Gerbstoffe*. Um die Grundlage einer neuen Bestimmungsmethode der Gerbstoffe zu gewinnen, haben Vff. zahlreiche qualitative Fällungsreakk. zwischen Gerbstoffen und sehr verschiedenartigen Verbb. angestellt, deren Resultate in einer umfangreichen Tabelle mitgeteilt werden, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß. (Nach Journ. of the American. Leath. Chem. Assoc. 2. Nr. 3. 66; aus Collegium 1907. 213—16. 8/6. 218—23. 15/6. 225—28. 22/6.) FRANZ

Technische Chemie.

P. Naumann, *Trocknung von Flüssigkeiten*. Bericht über den augenblicklichen Stand und über die neuesten Erfahrungen auf diesem Gebiet. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 257—61. 15/5. Berlin.) BLOCH.

E. Gerland, *Elektrotechnik*. Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. 31. 606 bis 608. 15/6.) BLOCH.

R. Salvadori und C. Speroni, *Chemische Untersuchungen über einen Steinbruch, der zur Zementbereitung dient*. Auf Veranlassung einer im Val d'Arno Superiore gelegenen Zementfabrik haben Vff. Unterss. über die zur Fabrikation benutzten Steine angestellt und ermittelt, daß die betreffenden Steine im allgemeinen den zu stellenden Ansprüchen entsprachen. In den verschiedenen Gängen und Schichten des Steinbruchs beobachteten Vff. bemerkenswerte Unterschiede in der Zus. der Steine. Der direkt aus einem Stein hergestellte Zement zeigt im allgemeinen die Zus. des benutzten Steines bis auf kleine Unterschiede, bedingt durch das angewandte Feuerungsmaterial. Diese Unterschiede bestehen besonders bei den rasch bindenden Zementen hauptsächlich in einer Erhöhung der Mengen an Si, Fe und Sulfaten. Vff. geben auf Grund ihrer Unterss. einige praktische Hinweise für die Verwendung der geprüften Steine und zeigen, daß man, um ein gleichmäßiges Prod. zu erzielen, möglichst nur immer Steine einer Schicht verarbeiten darf, möglichst wenig Asche gebendes Feuerungsmaterial mit geringem S-Gehalt verwenden soll, u. daß man stets eine summarische Analyse der betreffenden Steine vornehmen muß. Darunter verstehen Vff. die Best. des Glühverlustes (flüchtige Anteile), des Si, der unl. Silicate (Al + Fe), des daraus zu ermittelnden Tongehaltes und des Verhältnisses zwischen dem in HCl Unl. u. L. Gerade die Ermittlung des in HCl Unl. u. L. (Verhältnis zwischen Ton- und Kalkgehalt) vermag einen guten Fingerzeig bei der Zementfabrikation zu geben. (Gas. chim. ital. 37. I. 234—50. 30/3. 1907. [November 1906.] Florenz. K. Techn. Inst. Galileo Galilei.) BOTH-Cläthem.

J. J. Hazewinkel, *Brixbestimmung von Zuckersäften*. Vf. untersucht ausführlich den Einfluß der ungelösten Stoffe auf die Resultate der Brixbestimmung von Zuckersäften und gibt an, welche Korrekturen in den entsprechenden Tabellen an-

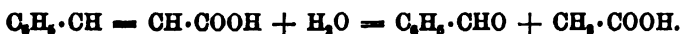
gebracht werden müssen. (Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in Westjava „Kagok“ te Pekalongan 96. 1—24. Abgedruckt aus dem Archiv für Java-suckerindustrie. 1907. Afl. Nr. 5. 1/6. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

B. Sillard, *Die Entwicklung bei Tageslicht*. Man kann bekanntlich belichtete Platten bei Tageslicht entwickeln, wenn man dem Entwickler einen geeigneten Farbstoff zusetzt, der die aktinischen Strahlen absorbiert. Hierzu empfiehlt der Vf. eine Mischung von Phenolphthalein und Luteol, und zwar die folgenden Konzentrationen: 2 g Luteol, 3 g Phenolphthalein, 100 g Alkohol, 50 g Glycerin und 1—2 g KOH. Diese Lsg. wird mit einer doppelten bis dreifachen Menge eines beliebigen Entwicklers vermischt und ist dann gebrauchsfertig. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 199—202. Juni. [23/4.] Paris.) SACKUR.

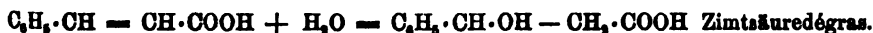
Richard Kissling, *Erdölindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 604—6. 15/6.) BLOCH.

Alois Berninger u. Robert Schuster, *Vergleichende Untersuchungen an Kohlenfadenlampen und an Osmiumlampen*. Der Hauptinhalt der mit vielen Tabellen ausgestatteten Abhandlung ist der: Die Gesamtkosten des Lichtbetriebes mit Osmiumlampen stellen sich trotz der höheren Lampenpreise um ca. 50% niedriger als die bei Anwendung von Kohlenfadenlampen. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien. [2] 17. 28—72.) BLOCH.

M. Nierenstein, *Zum Chemismus der Lederbildung*. Das Wesen der Tran-gerbung besteht darin, daß die enthaarten Felle mit Tran gewalkt werden, bis sie völlig damit durchtränkt sind; dann werden sie der Luft ausgesetzt, wobei sie unter Gelbfärbung der Hautfaser in Sämischedler übergehen. Vf. hat schon früher (Collegium 1905. 21. 159. 221; 1906. 45. 316; C. 1905. I. 701; II. 86. 659; 1906. I. 940) darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich die CO-Gruppe als Tannophor wirke, und er vermutet in einem höheren Aldehyd das aus dem Tran entstehende tannoide Prinzip. Daß im Leder B. von Aldehyd durch Anlagerung von W. an eine Doppelbindung vor sich gehen kann, hat Vf. nachgewiesen, indem er mit absol. A. entwässerte Blößenstückchen mit alkoh. Zimtsäurelsg. tränkte und dann der Luft aussetzte; schon nach einigen Tagen war Geruch nach Benzaldehyd wahrzunehmen. Diese wahrscheinlich katalytische Wrkg. der Haut scheint selektiver Natur zu sein, da sie bei Verb., in denen bereits eine CO-Gruppe besteht, wie in den Oumarinen, ausbleibt. Der Vorgang ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



Dagegen geht die bei der Sämischerbung stattfindende Dégrasbildung zur selben Zeit unter andersartiger Wasseranlagerung vor sich, nämlich nach folgender Gleichung:



Hieraus ist zu schließen, daß die Jodzahl ein wertvoller Anhaltspunkt für die Bewertung von Tranen zum Zwecke ihrer Verwendung für die Sämischerbung oder die Dégrasindustrie ist. (Chem.-Ztg. 31. 584. 8/6. Liverpool.) RÜHLE

Patente.

Kl. 12. Nr. 184495 vom 1/6. 1905. [8/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180157 vom 6/4. 1905; vgl. C. 1907. I. 665.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten. Durch das Hauptpat. wird ein Verf. zur Darst. von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten geschützt, welches darin besteht, daß halogensubstituierte Anthrachinone mit Metallen behandelt werden. Für die Darst. einheitlicher Halogenanthrachinone bilden die Aminoanthrachinone das geeignetste Ausgangsmaterial, indem man sie der SANDMEYERSchen Rk. unterwirft. Es hat sich nun gezeigt, daß man Aminoanthrachinone auch direkt in Dianthrachinonylderivate umwandeln kann, wenn man sie in ihre Diazoverbb. überführt und diese in geeigneter Weise unter Stickstoffabspaltung kondensiert. Für diese Umwandlung hat sich z. B. die Behandlung der Anthrachinondiazosulfate mit Metallen, z. B. Kupferpulver, in Ggw. von Essigsäureanhydrid bewährt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Überführung von 1-Amino-2-methylanthrachinon in 2-2'-Dimethyl-1-1'-dianthrachinonyl.

Kl. 12. Nr. 184496 vom 11/3. 1906. [8/5. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten. Wird die durch Einw. von Chloressigsäure auf das Aminothiophenol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 607—8 und 2389 ff.) erhältliche Aminophenylthioglykolsäure diazotiert und die Diazoverb. mit Kupfercyanür umgesetzt, so erhält man die o-Cyanphenylthioglykolsäure. Verseift man diese mit Ätzalkalien, so entsteht die 3-Amino(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, aus welcher sich bei weiterer Einw. von Alkalien, namentlich verd. Alkalien, unter Ammoniakabspaltung auch die 3-Oxy(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, bezw. das 3-Oxy(1)-thionaphthen, $C_8H_5 \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} CH_3$, bilden kann. Die o-Cyanphenylthioglykolsäure stellt, aus W. umkrystallisiert, gelbliche Nadeln vor, die bei etwa 142° schm., in k. W., Lg. und Bzl. wl., beim Erwärmen leichter l. sind; von A. u. Ä. wird sie leicht aufgenommen. Die 3-Amino(1)-thionaphthen-2-carbonsäure bildet mit Ätzalkalien wohl charakterisierte Salze; das Natriumsalz ist in W. ll., wird aber durch Alkalien oder Kochsalz aus der Lsg. leicht in krystallinischen Blättchen ausgefällt. Bei vorsichtigem Zusatz von SS., namentlich in der Kälte, fällt die freie S. in Form eines in W. wl. Nd. aus. Wird die Verseifung der Cyanverb. durch Erhitzen der alkal. Lsg. längere Zeit fortgesetzt, so erhält man, namentlich beim Kochen der Reaktionsmasse, auch zum Teil die 3-Oxy(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, bezw. das 3-Oxy(1)-thionaphthen, was man durch Entstehen des Thioindigorots bei Zusatz von Oxydationsmitteln leicht erkennen kann. Die Thionaphthenderivate sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

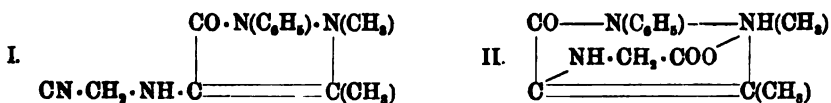
Kl. 12. Nr. 184635 vom 5/9. 1905. [10/5. 1907].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid. Das Verf. besteht darin, die fettsauren Salze des Zinks, Kupfers oder Eisens mit einem Überschuß der betreffenden Fettsäure und Pinenhydrochlorid oder -bromid zu erhitzen. Durch gleichzeitigen Zusatz eines Zinkhalogensalzes, z. B. Chlorzink, kann die Rk. begünstigt werden. Statt der fettsauren Salze von Zink, Kupfer, Eisen kann man auch deren Oxyde oder Carbonate anwenden, welche intermediär in die Salze der benutzten Fettsäuren sich umwandeln. Verwendet man die Oxyde

oder fettsauren Salze anderer Schwermetalle, z. B. Bleioxyd, so ist ein Zusatz von Chlorsink Bedingung für das Gelingen des Verf., da sonst die Rk. anders verläuft. Man kann annehmen, daß dabei intermediär Bleichlorid und fettsaures Zink gebildet wird. Die Rk. vollzieht sich bereits bei Wasserbadtemperatur und kann durch Erhitzen auf den Kp. erheblich beschleunigt werden. Die Patentschrift enthält auffällige Beispiele für die Darst. von *Isobornylformiat*, *Isobornylacetat* und von *Isobuttersäureisobornylester*.

Kl. 13p. Nr. 184850 vom 31/5. 1906. [13/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyrildimethylamin*. Durch Einw. von Formaldehyd u Blausäure auf 4-Antipyrilamin (= 4-Amino-1-phenyl-2,8-dimethyl-5-pyrazolon), bezw. durch Einw. von Cyankalium auf die Lsg. von *Methylantipyrilamin* in Bisulfit, erhält man das 4-Antipyrilcyanmethyllamin (I), farblose Blättchen (aus Bsl.), F. 112°; II. in h. W. und Bsl., wl. in Ä. Aus diesem entsteht unter der Einw. von SS. sukzessive das *Antipyrilaminoessigsäureamid* und eine Verb., die als Betain von der Formel II. aufzufassen sein dürfte. Das Amid bildet farblose Prismen (aus A. oder



viel W.), F. 194°, in verd. SS. ll. Die betainartige Verb., glänzende Nadelchen (aus A.), F. oberhalb 300°, ist auffallend beständig, und es gelingt nicht, aus ihr durch Erhitzen mit SS. Kohlensäure abzuspalten. Es wurde indes gefunden, daß diese Verhältnisse sich ändern, wenn das Antipyrilcyanmethyllamin oder dessen vorerwähnte Umwandlungsprodd. einer Methylierung unterworfen werden. Bei solcher Methylierung entstehen die Verbb.: *Antipyrilcyandimethylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, F. 75°; in k. W., Ä. und Lg. wl., die wss. Lsg. wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. — *Antipyrilmethylaminoacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. 158–159°; und *Antipyrilmethylaminoessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, in W. sl., Na-Salz in Chlf. ll., welche beim Erhitzen mit verd. SS. leicht Kohlensäure abspalten und das bekannte, als Medikament verwertbare *Antipyrildimethylamin* liefern.

Kl. 13a. Nr. 184477 vom 12/1. 1904. [1/5. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren*. Nach Angaben von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3475) lassen sich die 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren nach den üblichen Verf. nicht diasotieren. Nach Pat. 155083 Kl. 22a (C. 1904. II. 1355) gelingt es, die 1,2-Aminonaphtholmonosulfosäuren unter Verwendung von organischen Säuren und Natriumnitrit in Diazoverbb. überzuführen. Eine vollständig glatte Diazotierung wird aber bei den Monosulfosäuren auch nach diesem Verf. nicht erzielt. Es wurde nun gefunden, daß die *Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren* ein anderes Verhalten gegenüber salpetriger S. zeigen. Läßt man auf die genannten Verbb. in wss. Lsg. in Ggw. von Schwefelsäure Natriumnitrit einwirken, so erreicht man eine einigermaßen befriedigende Diazotierung. Es lassen sich aber aus den so erhaltenen Diazolgg. die Diazoverbb. in reiner Form nicht isolieren, obwohl sie sonst recht beständige Körper sind. Es ist eben kaum zu vermeiden, daß neben den Diazoverbb. nicht auch Oxydationsprodd. der 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren in geringer Menge entstehen. Wie nun weiter festgestellt wurde, muß bei der Diazotierung eine Temperaturerhöhung vermieden und in ziemlich verd. Lsg. gearbeitet werden. Die er-

haltenen Reaktionsmassen können alsdann unmittelbar zur Farbstoffdarst. verwendet werden. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. der Diazoverb. aus 1,2-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure.

Kl. 12a. Nr. 184497 vom 8/12. 1905. [3/5. 1907].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin,
Verfahren zur Extraktion aromatischer Aminoverbindungen aus den eisen- und eisenoxydulhaltigen Reduktionsmassen mit geeigneten Lösungsmitteln. Aus den bei der Reduktion von aromatischen Nitrokörpern mit Eisenspänen sich ergebenden Reduktionsmassen können die gebildeten *Aminoverbb.* entweder durch Abtreiben mit Wasserdampf oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln isoliert werden. Das erste Verf. bleibt in der Hauptsache auf verhältnismäßig leicht flüchtige Amine beschränkt, während das Extraktionsverf. allgemein anwendbar ist. Jedoch stellen sich letzterem Verf. insofern Schwierigkeiten entgegen, als das in der Reduktionsmasse außerordentlich fein verteilte Eisenoxydul bzw. Eisenoxydulhydrat lange Zeit in der Extraktionsflüssigkeit suspendiert bleibt und so entweder sehr langes Absitzenlassen der Extraktionsflüssigkeit oder ein Arbeiten mit sehr großen Mengen Lösungsmittel bedingt; letzteres um die Lsg. spezifisch möglichst leicht zu machen und so das Absetzen des Eisenoxyduls etc. zu erleichtern. Namentlich wenn die Eisenrückstände sich zu schwammigen MM. zusammenballen, was fast stets bei Ggw. von etwas W. in der Reduktionsmasse eintritt, gestaltet sich der Extraktionsvorgang zu einem ziemlich langwierigen Prozesse, der mehrfach wiederholt werden muß, um eine nur einigermaßen vollständige Extraktion zu erzielen. Durch magnetische Trennung der eisenhaltigen Reduktionsrückstände von den *Aminoverbb.* gelingt es nun, die erwähnten Übelstände zu beseitigen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktionsmassen in einen doppelwandigen Extraktionsapp. einbringt, der fein durchlochte Zwischenwände besitzt. Nach dem Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels werden die durchlochten Zwischenwände auf geeignete Weise stark magnetisiert, wodurch die Eisenrückstände angezogen und zurückgehalten werden. Während der ganzen Operation erwärmt man die zu extrahierende M. durch geeignete Heizvorrichtungen und trennt die Extraktionsflüssigkeit durch Abschleudern von dem Eisen. Die Extraktion gelingt so in kürzerer Zeit und unter Anwendung geringerer Mengen des Lösungsmittels als nach den üblichen Extraktionsverf. Die Arbeitsweise des Verf. wird durch ein ausführliches Beispiel für die Extraktion von α -Naphthylamin aus einer von der Reduktion von α -Nitronaphthalin mit Eisen stammenden M. erläutert.

Bibliographie.

- Küster, F. W.,** Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium u. in der Praxis berechnet u. mit Erläuterungen versehen. 7., verbesserte u. vermehrte Auflage. Leipzig 1907. 12. 107 pg. Leinenband. Mark 2,40.
- Kunz-Krause, H.,** Über den Anteil der Chemie an der Entwicklung der medizinischen Wissenschaften. Leipzig 1907. 8. Mark 0,80.
- Morosow, N.,** Die periodischen Systeme der Stoffbildung. Theorie der Gestaltung der chemischen Elemente. (Russisch.) St. Petersburg 1907. 8. Mark 9.

Schluss der Redaktion: den 15. Juli 1907.

Oeuvres complètes

de
J. C. Galissard de Marignac

publiées par E. Ador.

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique
et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

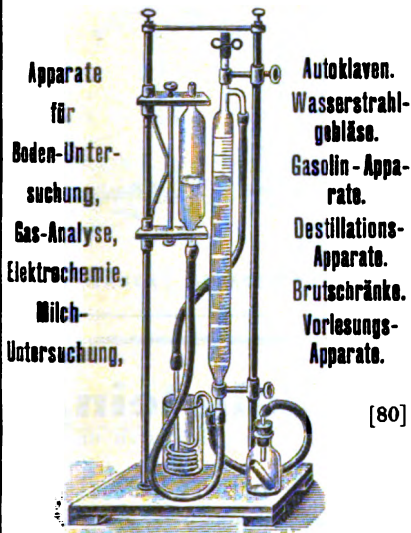
(I. 56 et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 28 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer
und bakteriologischer Laboratorien.



Apparate
für
Boden-Unter-
suchung,
Gas-Analyse,
Elektrochemie,
Milch-
Untersuchung,

Autoklaven.
Wasserstrahl-
gebläse.
Gasolin-Appa-
rate.
Destillations-
Apparate.
Brutschränke.
Vorlesungs-
Apparate.

[80]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit
flacher Skala. D. R. G.-M.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Braunstein bis 95 %.
Flussspat, Witherit
und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]

Gr. Posten Müllereien billig abzug.
Zentrifugal- und Rundsichter,
Zylinder, Aspirateure,
Elevatoren, einf. u. Dopp.-Schnecken-Mahl-
gänge m. französ. u. Kunststeinen, Reini-
gungsm. v. Kapler u. Holzhausen, Trieurs,
Griesputzmasch., 1 Druckschlauchfilter m.
168 Schläuchen. Wilh. Hüntsch, Dresden-A.,
Freibergerstr. 30. [196]

Chemiker.

Für das Laboratorium einer Parfümerie-
fabrik wird ein in der Riechstoffbranche
erfahrener jüngerer Chemiker gesucht. Off.
mit Angabe des Alters, der seitherigen
Tätigkeit, sowie der Gehaltsansprüche
durch Possonyi & Berger, Berlin W. 50
unter F. Z. O. 286 erbeten. [198]

Tüchtiger junger

Kaufmann

ansehnliche Figur, m. Buchführung, Korre-
spondenz und Expedition vertraut, sucht
zum 1. Oktober dauernde Stellung in einer
chemischen Fabrik. Gefl. Offerten unter
B. 150, Berlin, Postamt 28. [199]

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] BERLIN SW. 61, Gitchinerstr. 14.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern
und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.



[145]

**Ideen, Erfindungen und
Patente kauft**

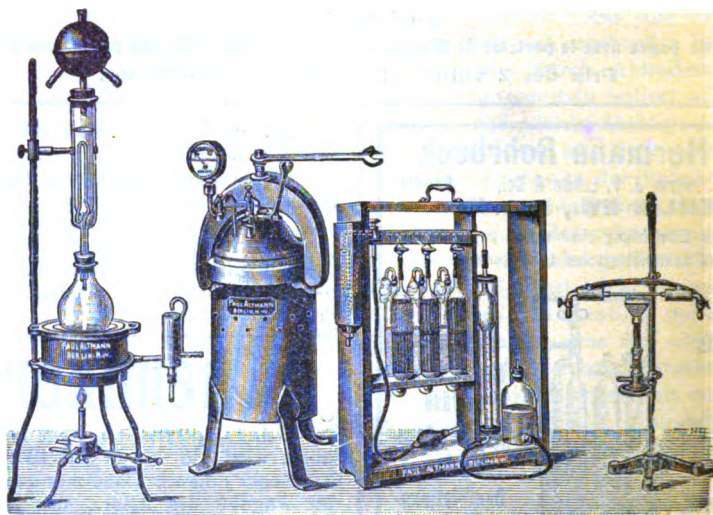
Chiffre K. B. 77 Rud. Mosse, Frankfurt a. M. [188]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Die von uns erworbene Bibliothek von

[194]

Herrn Professor Beilstein,

enthaltend eine große Anzahl Zeitschriftenserien und Werke, ist durch uns komplett zu verkaufen.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,

Gegründet 1864.

Darmstadt.

Gegründet 1864.

Trocken - Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in grössten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngersfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jederzeit im Beisein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenommen werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmelze und Apparatebau - Anstalt.

[153]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre. Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenaub. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kuhn (O.), Sind die stöchiometr. Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? 437.
Wigand (A.), Spezif. Wärme u. spezif. Gew. der allotropen Modifikationen fester Elemente 437.
Patterson (T. S.) und Mc Millan (A.), Studium intramolekularer Umwandlungen 437.
Job (A.), Modifiziertes Nickelacetat als Oxydationserreger für Hydrochinon 437.
Zecchini (F.), Umwandlung von gelbem P in roten 438.

Anorganische Chemie.

Glauser (R. Th.), Herst. der Selenensäure aus seleniger S. 438.
Wolter (L.), Einw. von J auf P_4S_6 und Nachweis desselben in Zündmassen 438.
Hewitt (J. Th.) und Winmill (Th. F.), Amendjodid 439.
Dejust (H. L.), Oxydierende u. entfärbende Eigenschaften des Graphits 439.

Bergwitz (K.), Lichtelektr. Ermüdung an Alkalimetallen 439.
Richards (Th. W.) u. Staehler (A.), At.-Gew. von K. Analyse von KCl 439.
Richards (Th. W.) u. Mueller (E.), At.-Gew. von K. Analyse von KBr 439.
Thomas (V.), Thallium 440.
Recoura (A.), Ferriulfat 441.
Bellucci (I.) und Clavari (E.), Höheres Nickeloxyd 441.
Schmidt (H. W.), Vers. mit β -Strahlen von Radium E 441.
Doeltz (F. O.) u. Mostowitsch (Wl.), F. der Bleiglätte 442.
Doeltz (F. O.) und Graumann (C. A.), Redukt. von PbO , CuO u. Zinnstein durch beigemengte Kohle 442.
Reichard (C.), Einw. von Al auf unl. bzw. wl. Hg-Verbb. 443.
Ruff (O.) und Eisner (F.), Fluoride des sechswert. Mo 443.
Prandtl (W.) und Lustig (F.), Vanadinselenverbb. 444.

Organische Chemie.

- Kusnezow (M.), Zers. der gasförm. KW-stoffe beim Glühen mit feinverteiltem Al 445.
- Henry (L.), Synthesen mittels Verb., die das System $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot C \leq$ einschließen 445.
- Ramberg (L.), Äthylthioglykolsäure 447.
- Holde (D.) u. Schwarz (F.), Hydrolyse des palmitinsäuren Na 447.
- Lander (G. D.), Gemischte Semiorthooxalsäureverb. 447.
- Petrenko-Kritschenko (P.) und Lewin (M.), Kondens. der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels NH_3 und Aminen 448.
- Karslake (W. J.), Darst. von Ferricyan-kallium 448.
- Johnson (T. B.) u. Heyl (F. W.), Kondensationsprodd. eines substituierten Pseudothioharnstoffs. Synthese von 1-Methyluracil 449.
- Köts (A.), Kempe (A.), Sielisch (J.) und Kayser (G.), Aufbau von Cyclopropan-carbonsäuren 450.
- Körner (G.) und Contardi (A.), Die vier Dinitroderivate des o-Dibrombenzols 453.
- Cohen (J. B.), Hodsman (H. J.) u. Bennett (H. G.), Oxydation der Nitro- und Chlor-nitroderivate des Toluols 453.
- Reverdin (F.) u. Dinner (F.), Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols 454.
- Ortoleva (G.), Verb., die man bei Einw. von J auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlag. erhält 456.
- Abderhalden (E.) u. Kempe (M.), Tryptophan und Derivate 456.
- Fischer (E.) und Blank (P.), Derivate des Phenylalanins 457.
- Fischer (E.) und Schenkel (J.), Derivate des inakt. Valins 458.
- Fischer (E.) u. Schrauth (W.), Aufspaltung von Diketopiperazinen und Dipeptide des Tyrosins 459.
- Fischer (E.) u. Koelker (A. H.), Isomere Leucylleucine und deren Anhydride 461.
- Abderhalden (E.) u. Kempe (M.), Derivate des Tryptophans 462.
- Roure - Bertrand Fils, Linalool ist ein tertiärer Alkohol 464.
- Tafel (J.), Wassmuth (O.), Emmert (B.) u. Stamm, Pyrrolidon 464.
- Tafel (J.) u. Lawaczek (P.), Thiopyrrolidon 465.
- Zelinsky (N.) u. Schlesinger (N.), Synthese einer Pyrrolincarbonsäure 466. — 1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure 467. — 1,4-Dioxyhexahydroterephthalsäure 467.
- Castellana (V.), Umwandlung der Pyrrole in Pyrazolderivate 467.
- Padoa (M.), Katalyt. Wrkgg. von fein verteilten Metallen auf N-Verb. 468.
- Rohde (G.) u. Antonaz (A.), Chinaalkaloide 469.
- Koenigs (W.), Bernhart (K.) u. Ibele (J.), Oxime des N-Methylcinchotoxins und N-Methylcinchotoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Reaktion 470.
- v. Braun (J.), Müller (C.) und Beschke

(E.), Piperazin und 1,5-Dihalogenpentane 471.

- Scaffidi (V.), Gleichgewichtsoberfläche beim System: Globulin, $MgSO_4$ u. W. 472.
- Van Herwerden (M.), Labwrkg. auf Casein 472.
- Seemann (J.), Einw. von salpetriger S. auf Leim 473.

Physiologische Chemie.

- Passerini (N.), Kohlehydrat in den Früchten der Ulmen 473.
- Neumann (O.), Einfluß des Eiweißgehaltes und der Kornschwere einer Gerste auf Malz- und Extraktausbeuten 473.
- Magnus (W.) und Friedenthal (H.), Spezifität der Verwandtschaftsreaktion der Pflanzen 474.
- Roure - Bertrand Fils, Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Aufeinander folgende Zustände der Pflanzstoffe 474.
- Schulze (E.), B. des Asparagins u. Glutamins in Keimpflanzen 476.
- Gros (O.), Auftreten der Lackfarbe in Blatkörpersuspensionen unter dem Einfluß der Wärme 476.
- Ameseder (F.), Cetylalkohol aus Dermoid-cystenfett 476.
- Kasnelson (H.), Scheinfütterungsverm. am Menschen 476.
- Völts (W.), Bedeutung des in der Melasse enthaltenen Amidgemisches für die tier. Ernährung 477.
- Kostytschew (S.), Anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung 477. — Wasserstoffbildung bei der Atmung der Pilze 477.
- Heilner (E.), Wasserwrkg. im Organismus 477.
- Starkenstein (E.), Wrkg. des Oxykaffees und anderer Methylharnsäuren 477.

Gärungschemie und Bakteriologie.

- Marino (L.) u. Sericano (G.), Verschiedene hydrolytische Wrkgg. eines einzigen Enzyms 478.
- Ritter (G.), Kugelhefe und Riesenzellen bei Mucoraceen 478.
- Will (H.), Sproßpilze ohne Sporenbildung in Brauereibetrieben etc. 479.
- Kühl (H.), Wachstumserscheinungen von Aspergillus und Penicillium auf verschied. Nährböden 479. — Auf Feigen vorkommende Bakterien 479.
- Lauterborn (B.), Neue Gattung der Schwefelbakterien 479.
- v. Adelloff (A.), Lebensdauer der Milchsäurebakterien 479.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Kotzin, Kondensierte und konservierte Milch 479.
- Sherman (H. C.), Berg (W. N.), Cohen (L. J.) u. Whitman (W. G.), NH_3 in der Milch und dessen B. durch Proteolyse unter dem Einfluß starker Antiseptica 480.
- Mayer (J.), Französ. Weine in Deutschland 480.

Rousseaux (E.), Einfluß des Gefrierens und Wiederauftauens des Weines auf seine Zus. 480.

Kohn-Abrest (E.), Giftige Gemüse 480.

Fauvel (P.), Nährwert verschiedener Brot-sorten 480.

Neatler (A.), Sog. capsalcinfreier Paprika 481.

Mineralogische und geologische Chemie.

Millosevich (F.), Hämatit 482.

de Wilde (P.), Ursprung des Petroleums u. seiner Derivate 482.

Zaloziecki (R.) u. Hausmann (J.), Torf-wache 482.

Nasini (R.), Anderlini (F.) u. Levi (M. G.), Radioaktivität der borsäurehaltigen Dampf-quellen in Toscana und die in ihnen ent-haltene Emanation 482.

Nasini (R.) u. Levi (M. G.), Radioaktivität vulkanischer Prodd. des Vesuvs u. älteren Materials 482.

Analytische Chemie.

Steinbock (K.), Heizsektmesser 482.

Gasparini (O.), Oxydationen bei quantitat. Analysen mittels Elektrolyse 483.

Moffat (M. R.) und Spiro (H. S.), Colori-metr. Best. des Pb im Trinkwasser 483.

Hubert (A.) u. Alba (F.), Nachweis des As, Cu, Pb u. Zn in Wein 483.

Hart (F.), Chemie der Steinkohlen 484.

Pozzi-Escot (M. E.), Rkk. der Erdalkalien mit Schwermetallen, deren Oxyde in NH_3 l. sind, bei der mikrochem. Analyse 484.

Fox (J. J.), Trennung des Cd vom Zn als Sulfid in Ggw. von Trichloressigsäure 484.

Knecht (E.), Empfindl. Rk. auf Ti 485.

Fische (J.), Nachweis von Pferdefleisch in Fleisch- und Wurstwaren mittels Präcipitat-reaktion 485.

Sachs (O.), Beurteilung gelb gefärbter Cocos-fettpräparate 486.

Parodi (H. D.), Konstanten der ägyptischen Butter 486.

Bruylants, Best. der in Likören enthalt. Essenzen 486.

Rocques (X.), Analyse des Weines 487.

Mathieu (L.), Weinanalyse 488.

Bauer (P.), Tausendkorngewichtsbest. 488.

Neumann (O.), Tausendkorngewichtsbest. 488.

Bergsten (C.), Best. der Rohmaltose im Bier 488.

Cecchini (A.), Oxydation der Harne 488.

Stlaany (E.), Verhalten von Gerbstofflagg. gegen anorgan. Kolloide 489.

Reed (H. C.), Unters. von chromierten Haut-pulvern 490.

Singer (L.), Mineralölanalyse und -industrie 490.

Pinagel (A.), Best. des Baumwollgehaltes in halbwoollenen Garnen und Geweben 490.

Technische Chemie.

von Roessler, Zusammendrückbarkeit von Preßwasser 490.

Raschig (F.), Bleikammerprozeß und Oxyde des N 490.

Kubierschky (K.), Industrielle Verwertung der K-Salze 495.

Maschhaupt (J. G.), Violett-färbung von Glas durch von Sonnenlicht 496.

Wedding (H.) u. Cremer (F.), Chem. u. metallograph. Unters. des Hartgusses 496.

Cufin (J.), In Zuckerfabriken gebräuchliche Betriebstabellen 496.

Bauer (E.), Fermentative oder chem. Säue-rung in der Brennerei 496.

Bergdolt (B.), Unters. einer Keimtrommel unter gleichzeit. Beobachtung eines Tennen-haufens 497.

Schjerner (H.), Einw. von Eisensalzen auf Würze und Bier 497.

Lopriore (G.), Wein- und Mostfiltration 497.

Carles (P.), Weinsteinhalt. Nebenprodd. der Weinbereitung 498.

Herbig (W.), Fette und Öle 498.

Bargellini (G.) u. Mieli (A.), Einfluß eines Salzes in verschied. Konzentrationen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit wässriger Lagg. organ. Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichts 498.

Patente.

Basler Chemische Fabrik, Darst. von Camphen aus Pinenchlorhydrat 498*.

Lederer (L.), Gewinnung fester Acetylcellu-lose aus Lagg., insbes. aus fl. Acetyl-lie-rungsgemischen 498*.

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Herst. eines neutral bleibenden Präparates aus Acetyltetrachlorid 499*.

Kalle & Co., Darst. von wasserlös., arsen-saures Eisen in kolloidaler Form ent-haltenden Präparaten 499*.

Hoffmann (M. K.), Darst. von Hg_2O in kolloidaler Form enthaltenden Lagg. 499*.

— Darst. von Hg in kolloidaler Form ent-haltenden Präparaten 499*.

— Darst. von Hg in kolloidaler Form ent-haltenden Präparaten 499*.

— Darst. von Hg in kolloidaler Form ent-haltenden Präparaten 499*.

Bibliographie 500.

Namenregister.

Abderhalden, E. 456.

v. Adelloff, A. 479.

Alba, F. 483.

Ameseder, F. 476.

Anderlini, F. 482.

Antozas, A. 469.

Bargellini, G. 498.

Basler Chem. Fabrik

498.

Bauer, E. 496.

Bauer, P. 488.

Belluoci, I. 441.

Bennett, H. G. 454.

Berg, W. N. 480.

Bergdolt, B. 497.

Bergsten, C. 488.

Bergwitz, K. 439.

Bernhart, K. 470.

Beschke, E. 471.

Blank, P. 457.

v. Braun, J. 471.

Bruylants 486.

Carles, P. 498.

Castellana, V. 467.

Cecchini, A. 488.

Clavari, E. 441.

Cohen, J. B. 453.

Cohen, L. J. 480.

Contardi, A. 453.

Cremer, F. 496.

Cufin, J. 496.

Dejust, H. L. 439.

Dinner, F. 454.

Doeltz, F. O. 442.

Eisner, F. 443.

Emmert, B. 465.

Fauvel, P. 480.

Fische, J. 483.

Fischer, E. 457.

459.

461.

Fox, J. J. 484.

Friedenthal, H. 474.

Gasparini, O. 483.

Glauser, R. Th. 438.

Graumann, C. A. 442.

Gros, O. 476.

Hart, F. 484.

- Hausmann, J. 482. Kuhn, O. 437. Pinagel, A. 490. Schulze, E. 476.
 Heilner, E. 477. Kusnetzow, M. 445. Petrenko-Kritschenko, Schwarz, F. 447.
 Henry, L. 445. Lander, G. D. 447. P. 448. Seemann, J. 473.
 Herbig, W. 498. Lauterborn, R. 479. Pozzi-Escot, M. E. 484. Sericano, G. 478.
 Hewitt, J. Th. 439. Lawaczek, P. 405. Prandtl, W. 444. Sherman, H. C. 480.
 Heyl, F. W. 449. Lederer, L. 498. Ramberg, L. 447. Sielisch, J. 450. 451.
 Hodaman, H. J. 453. Levi, M. G. 482. Raschig, F. 490. 452.
 Hoffmann, M. K. 499. Lewin, M. 448. Recoura, A. 441. Singer, L. 490.
 Holde, D. 447. Lopriore, G. 497. Reed, H. C. 490. Spiro, H. S. 483.
 Hubert, A. 483. Lustig, F. 444. Reichard, C. 443. Staehler, A. 439.
 Ibele, J. 470. Mc Millan, A. 437. Reverdin, F. 454. Stamm 465.
 Job, A. 437. Magnus, W. 474. Richards, Th. W. 439. Starkenstein, E. 477.
 Johnson, T. B. 449. Marino, L. 478. Ritter, G. 478. Steinbock, K. 482.
 Kalle & Co. 499. Maschhaupt, J. G. 496. Rocques, X. 487. Stiasny, E. 489.
 Karalake, W. J. 448. Mathieu, L. 488. von Roesler 490. Tafel, J. 464. 465.
 Kayser, G. 451. Mayer, J. 480. Rohde, G. 469. Thomas, V. 440.
 Kaznelson, H. 476. Miel, A. 498. Roure - Bertrand Fils Van Herwerden, M.
 Kempe, A. 450. 451. Millosevich, F. 482. 464. 474. 472.
 452. Moffat, M. R. 483. Rousseaux, E. 480. Völts, W. 477.
 Kempe, M. 456. 462. Mostowitsch, Wl. 442. Ruff, O. 443. Wassmuth, O. 464.
 Knecht, E. 485. Müller, C. 471. Sachs, O. 486. Wedding, H. 496.
 Koelker, A. H. 461. Mueller, E. 439. Salzbergwerk Neu- Whitman, W. G. 480.
 Koenigs, W. 470. Nasini, R. 482. Staßfurt 409. Wigand, A. 437.
 Körner, G. 453. Nestler, A. 481. Seafford, V. 472. de Wilde, P. 482.
 Kötz, A. 450. Neumann, O. 473. 488. Schenkel, J. 458. Will, H. 479.
 Kohn-Abrest, E. 480. Ortoleva, G. 456. Schjerning, H. 497. Winmill, Th. F. 439.
 Kostytshew, S. 477. Padoa, M. 468. Schlesinger, N. 466. Wolter, L. 438.
 Kotzin 479. Parodi, H. D. 486. 467. Zalosiecki, R. 482.
 Kubierschky, K. 495. Passerini, N. 473. Schmidt, H. W. 441. Zecchini, F. 438.
 Kuhl, H. 479. Patterson, T. S. 437. Schrauth, W. 459. Zelinaky, N. 466. 467.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

- Klasse: 25. Juli 1907.
 81. H. 39657. Alkaliperoxydpatrone; Zus. s. Anm. H. 39666. Dr. Max Haase, Berlin. 12/1. 1907.
 12f. F. 22274. Gase. Vorrichtung zur Erzielung eines gleichmäßigen bzw. regulierbaren Abflusses oder Zuflusses von —. Walther Feld, Zehlendorf. 2/6. 1906.
 121. A. 14333. Stickstoffoxyde. Verfahren zur Überführung von mit Luft stark verdünnten — in eine konzentriertere Form. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 19/4. 1907.
 121. D. 17398. Schwefelsäure. Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Alfons Deckers u. Société Anonyme de la Nouvelle-Montagne, Engis. 9/8. 1906.
 121. N. 8797. Schwefelsäure. Einrichtung zur Darstellung von — nach dem Heilmannverfahren unter Verwendung von mit Türmen verbundenen kleinen Kammern. Olga Niedenführ geb. Chotko, Halensee b. Berlin. 12/12. 1906.
 121. W. 27209. Schwefel und Schwefelblüte. Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren Gewinnung von geschmolzenen — aus Schwefelmineralien. Dr. Arthur Walter, Neapel. 13/2. 1907.
 121. W. 27278. Schwefel. Verfahren und Einrichtung zur gleichseitigen Gewinnung von — beim Rösten von Schwefelmineral. Dr. Arthur Walter, Neapel. 23/2. 1907.
 12k. E. 12166. Ammoniak. Verfahren zur Gewinnung von — aus Brenner- und ähnlichen, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Rückständen. Dr. Jean Effront, Brüssel. 10/12. 1906.
 120. B. 43093. 3-Oxy(1)-thienaphthen. Verfahren zur Darstellung von —. dessen Homologen und Analogon. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/6. 1906.
 16. Sch. 26587. Aluminium-Natriumchlorid und Eisenchlorid. Verfahren zur Herstellung von — unter gleichseitiger Gewinnung eines zitrone-säureähnlichen Phosphatdüngers. Heinrich Schöbder, Neindorf bei Hedwigsburg. 16/11. 1906.
 17a. S. 28206. Ammoniaklösung. Verfahren und Vorrichtung zur Destillation der — bei Ab- Klasse:
 sorptionskühlmaschinen. Fa. C. Sassenbrenner, Düsseldorf-Oberkassel. 15/8. 1906.
 17f. B. 40774. Kühler mit einem porösen, von Flüssigkeit angefüllten Körper. Armin Börszow, Budapest. 24/8. 1906.
 21f. A. 18578. Elektrode für Bogenlampen aus in kaltem Zustande nichtleitenden Metalloxyden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 10/8. 1906.
 31c. C. 15212. Stabgussblöcke. Verfahren zur Beseitigung von Lunkern — durch anhaltendes Einfließenlassen von Metall. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 17/12. 1906.
 40a. G. 21421. Metalle. Verfahren zur Gewinnung oder zum Einschmelzen leicht verdampfender — unter Druck. Ludwig Grüter, Mülheim, Ruhr. 22/11. 1906.
 581. C. 14811. Albumosen und Peptone. Verfahren zur Herstellung verdünnter —. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. 21/7. 1906.
 55b. G. 20924. Zellstoff-Ersatz. Verfahren zur Gewinnung eines —. Gocher Ölmühle Gehr. van den Bosch, Goch, Rhld. 10/2. 1905.
 57b. C. 29908. Farbenphotographie. Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenrastern für die —; Zus. z. Pat. 167282. Deutsche Raster-Gesellschaft m. b. H., Steglitz. 20/7. 1906.
 29. Juli 1907.
 12d. N. 8476. Filter. Georg Nicol, Berlin. 29/5. 1906.
 120. K. 33570. Cantharidinsulfoxid, Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden —. Dr. Alexander Klein, Berlin. 14/11. 1906.
 120. S. 28274. Aldehyde. Verfahren zur Herstellung von — aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C₆H₅ durch Oxydation mit Ozon. Edward Charles Spurge, New York, V. St. A. 25/8. 1906.
 17g. S. 28762. Luft. Verfahren zur Zerlegung von — in ihre Bestandteile. Société L'Air Liquide, Paris. 1/12. 1906.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 6.

7. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Kuhn, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?*

Der Vf. verneint die Frage im Gegensatz zu WALD (Chem.-Ztg. 30. 963. 978; C. 1906. II. 1546.) WALDs Ausführungen sind weder erklärend, noch beweisend. Die Atomhypothese bleibt das beste Hilfsmittel zum Verständnis der unendlich vielen chemischen Tatsachen. Die physikalischen Daten, auf das Gramm als Einheit bezogen, sind regellose Zahlenwerte und werden einheitlich und übersichtlich, wenn sie auf das Grammolekül bezogen werden. Die Valenzlehre muß ausgebaut, nicht über den Haufen geworfen werden. (Chem.-Ztg. 31. 688—90. 10/7. Turin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Wigand, *Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente.* Bei physikalischer und chemischer Isomerie ändert sich die D. von Modifikation zu Modifikation. Die spezifische Wärme hängt mit der D. eng zusammen. Je größer die D., desto geringer die Bewegungsfreiheit und desto geringer auch die spezifische Wärme. Das wird tabellarisch für 9 Elemente gezeigt. Auch die isomeren Verbb. folgen der Regel, soweit sich die Verhältnisse nicht infolge des komplizierteren Molekülaufbaues verwickeln. Durch Kompression wächst die D., und nimmt ebenfalls die spezifische Wärme ab. Der fl. Zustand einer Substanz ist spezifisch leichter (von W. und Bi abgesehen) und hat eine größere spezifische Wärme als der feste. (Naturw. Rundsch. 22. 301—2. 13/6. Dresden.)

W. A. ROTH-Greifswald.

T. S. Patterson u. Andrew Mo Millan, *Über eine neue Methode zum Studium intramolekularer Umwandlungen.* Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichte Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 91. 504; C. 1907. I. 1480) haben die Vff. jetzt den Einfluß des *Anis-syn-aldoxime* auf das Drehungsvermögen des *Methyl-, Äthyl- und Propyltartrats*, sowie des *Methyl-, Äthyl- und Propylmalats* und den Einfluß des *m-Nitrobens-syn-aldoxime* auf das Drehungsvermögen des *Propyltartrats* untersucht. Die gefundenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung von *Amid-syn-aldoxim* sind:

	1000 K		1000 K
Weinsäuremethylester . . .	3,0	Äpfelsäuremethylester . . .	5,0
Weinsäureäthylester . . .	1,8	Äpfelsäureäthylester . . .	6,7
Weinsäure-n-propylester . . .	1,0	Äpfelsäure-n-propylester . . .	8,4

m-Nitrobens-syn-aldoxim wandelt sich wesentlich langsamer um, als die anderen bisher untersuchten Aldoxime. Hier war 1000 K = 0,5. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2564—73. 8/6. [8/5.] Glasgow. Univ.-Lab.)

POSNER.

André Job, *Modifiziertes Nickelacetat, ein neuer Typus eines Oxydationserregers für Hydrochinon.* Verfolgt man die Oxydationslinien des registrierenden Manometer.

meters (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1403; C. 1906. II. 402), so beobachtet man bei geringen Mn-Mengen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit in den beiden ersten Minuten eine weit größere ist und viel schneller abnimmt, als in den folgenden Minuten. Die gleiche Erscheinung zeigt das neutrale Kobaltacetat, so daß die gewöhnlichen Beobachtungsmethoden dasselbe als inaktiv erscheinen lassen, während die kinetische Methode eine vorübergehende Aktivität zu erkennen gibt. Einfacher als die Darst. eines weit aktiveren Kobaltacetats, welche Vf. später beschreiben wird, ist diejenige eines aktiven Nickelacetats. Erhitzt man chemisch reines Nickelacetat längere Zeit auf 100°, so verliert es Essigsäure, bleibt aber in k. W. völlig l. Gelöst, erregt es lebhaft die Oxydation des Hydrochinons u. kann in bezug auf Aktivität das Mn sogar übertreffen, unterscheidet sich aber von letzterem in folgender Weise. Man kann die anfängliche Aktivität des Mn und Ni auf zweierlei Weise vermindern, entweder durch Verringerung der Erregermenge oder durch Zusatz von Essigsäure. Reduziert man nun die Aktivität des Mn durch Verdünnung, so wird auch die Aktivität entsprechend weniger dauerhaft, während eine Reduktion durch S. sie im Gegenteil beständiger und sogar von Anfang an konstant machen kann. Beim Ni nimmt dagegen sowohl in dem einen, wie im anderen Falle die Oxydationsgeschwindigkeit rasch ab. — Eine Erklärung für diese Aktivität des Ni läßt sich vorerst noch nicht geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1266—67. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

F. Zecchini, *Über die Umwandlung von gelbem Phosphor in roten*. Vorlesungsversuch. Vf. verwendet ein etwa 30 cm langes Rohr von 7—8 mm Durchmesser, das an einem Ende über der Lampe zugeschm. wird, bringt in dieses Rohr etwa so viele Stückchen von gelbem, zwischen Filtrierpapier getrocknetem Phosphor, daß dieser im geschm. Zustande 10 cm des Rohrs einnehmen würde. Sodann taucht man das Rohr in ein Bad mit konz. H_2SO_4 , erhitzt bis auf etwa 180° und läßt von der Mündung des Rohrs aus auf den geschm. Phosphor ein Jodblättchen von etwa 3—4 qmm Größe fallen, wobei man den sofortigen Übergang von gelbem in roten Phosphor gut beobachten kann. (Gas. chim. ital. 37. I. 422 bis 423. 6/5. Pavia. K. Techn. Inst.)

ROTH-Cöthen.

Anorganische Chemie.

B. Th. Glauser, *Ein Herstellungsverfahren der Selenäure aus seleniger Säure*. Konz. Legg. von seleniger S. in konz. HNO_3 werden zwischen 50 u. 80° bei einer Anodenstromdichte für Flüssigkeitsmengen von 100 cm von 4—5 Amp./qcm und geringerer Kathodenstromdichte vollständig zur Selenäure oxydiert. Bei Anwendung von 1 g SeO_2 ist nach 4—5 Amp.-Stdn. selenige S. nicht mehr nachweisbar. Fehlt es an HNO_3 , so treten Spuren von NH_3 auf. (Vergl. BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 44. 318. 378.) (Chem.-Ztg. 31. 630. 22/6. St. Sulpice-Neuchâtel.)

MEISENHEDER.

Ludwig Wolter, *Die Einwirkung von Jod auf Phosphoresquisulfid und der Nachweis desselben in Zündmassen*. Schüttelt man P_4S_3 in CS_2 gelöst, mit Jodschwefelkohlenstofflag. tüchtig durch, macht die Jodfärbung einer goldgelben Platz. Beim Abkühlen (fast vollständig nach Zusatz von ca. 30—40 Vol.-% Bzl. oder Lg.) fällt *Dijodphosphoresquisulfid*, $\text{P}_4\text{S}_3\text{J}_2$; F. 119,5°, orangefelbe, seidenartige, rhombische Blättchen, unl. in W., h. W. vers. unter B. von H_2S , A. unter Abscheidung von S, l. in w. Ä. (scheidet sich beim Erkalten wieder aus), in Xylol, Toluol, swl in Bal., Lg., Chlf., Eg.

Da die anderen bekannten S-P-Verbb. mit Jod keine charakteristische Verb.

liefern, kann P_2S_5 in Zündmassen, z. B. Streichhölzern (man sieht 200—300 von Holz befreite Streichholzköpfe mit CS_2 aus), durch B. der Jodverb. nachgewiesen werden. (Chem.-Ztg. 31. 640. 26/6.)

GRÖSCHUFF.

John Theodore Hewitt und Thomas Field Winmill, *Arsendijodid*. Das von BAMBERGER und PHILIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2643) beschriebene *Arsendijodid* hat das nach LANDSBERGER in CS_2 bestimmte Mol.-Gew. As_2J_4 . K., konz. H_2SO_4 wirkt auf die Verb. nicht ein; ebenso scheint k., rauchende HNO_3 , nur wenig zu reagieren, während beim Erwärmen Oxydation erfolgt. Pyridin zers. die Substanz unter Abscheidung von As und Auflösen von AsJ_3 . Sd. Essigsäureanhydrid löst ebenfalls; beim Abkühlen scheidet sich eine gelbe, nicht homogene Substanz ab, welche wahrscheinlich zum größten Teil ein Derivat des AsJ_3 ist. Fügt man feingepulvertes AsJ_3 zu 4 Mol. Magnesiumphenylbromid in Ä., so erhält man ein unl. Öl, welches bei der Zers. mit verd. H_2SO_4 Triphenylarsin, $As(C_6H_5)_3$ (PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4620; C. 1905. I. 147), farblose Nadeln aus verd. A., F. 160° , liefert. Demnach erfolgt der Übergang des Dijodids in Arsen-trijodid so leicht, daß man es kaum zur direkten Synthese von Kakodylverb. verwenden können wird. (Proceedings Chem. Soc. 23. 150. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 962—64. Juni. East London Coll.)

FRANZ.

Henri Louis Dejust, *Über einige oxydierende und entfärbende Eigenschaften des Graphits*. Graphit entfärbt bekanntlich Lackmustinktur, Rotwein und Indigoschwefelsäure. Um die Entfärbungskraft des Graphits zu messen, hat Vf. 1 g Graphit mit 42 ccm einer Lackmustinktur, welche 9,8 g Trockenextrakt im l. enthält, je 30 Sekunden lang geschüttelt, die Fl. filtriert und die Farbe der Filtrate verglichen. Untersucht wurde ungereinigter, pulverisierter Graphit mit 79% C-Gehalt und ein gereinigter Graphit mit 93,1% C-Gehalt. Die Entfärbung der Lackmustinktur war im letzteren Falle eine weniger intensive. Durch 5 g Graphit wurden 100 ccm der Lackmustinktur völlig entfärbt. Die Rk. der zu entfärbenden Fl. war bei dem gereinigten Graphit einflußlos, während sie bei Tierkohle einen großen Einfluß auf die Entfärbung besaß. — Der Graphit besitzt eine oxydierende Wrkg., analog derjenigen der Tierkohle. So nimmt eine p-Phenylendiaminlg. an der Luft in Ggw. von Graphit eine braune Färbung an. Andererseits kann der Graphit ohne direkte Mitwirkung der Luft entfärbend wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1264—65. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

K. Bergwitz, *Versuche über die lichtelektrische Ermüdung an Alkalimetallen*. An den von ELSTER und GEITEL hergestellten Na-, K- und Rb-Zellen (Kathode festes Alkalimetall, Anode Al in einem Wasserstoffvakuum von 0,33 mm) läßt sich bei Belichtung mit sichtbarem Licht keine Ermüdung feststellen, ebensowenig an einer Zelle mit fl. K-Na-Legierung, deren Oberfläche sich im Vakuum erneuern läßt. Der in einer photoelektrischen Zelle durch Belichtung ausgelöste Strom kann mittels eines empfindlichen Telefons nachgewiesen werden. (Physikal. Ztschr. 8. 373—78. 1.6. [30/3.] Braunschweig.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Theodore William Richards u. Arthur Staehler, *Revision des Atomgewichtes von Kalium. Analyses von Kaliumchlorid*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 623 bis 639. — C. 1907. I. 9.)

BLOCH.

Theodore William Richards u. Edward Mueller, *Revision des Atomgewichtes von Kalium. Analyses von Kaliumbromid*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 639 bis 656. — C. 1907. II. 125.)

BLOCH.

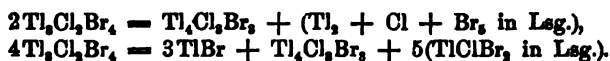
V. Thomas, *Untersuchungen über das Thallium*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris, siehe C. 1900. II. 65; 1901. I. 85. 215. 361; II. 165. 1297; 1902. I. 847. 951; II. 97; 1903. I. 222; 1906. I. 1480; 1907. I. 714.) Nachzutragen ist folgendes. I. Best. des Thalliums. Einw. von KJ auf einen Überschuß an Thallisalzen: *Best. der Jodide*: Die volumetrische Best. des Tl kann sehr leicht in eine solche der Jodide umgewandelt werden, wenn man in Ggw. eines Überschusses an Thallialsz arbeitet. Die Rk. verläuft in folgendem Sinne: $\text{TlCl}_3 + 2\text{KJ} = \text{TlCl} + 2\text{KCl} + \text{J}_2$. Das freiwerdende Jod wird, wenn keine Bromide zugegen sind, durch Kochen der Fl., wenn solche vorhanden sind, durch einen Luftstrom bei 60–75° entfernt und das nicht in Rk. getretene Thallialsz zurücktitriert. Das Verf. ist ein sehr rasches und bei stark verd. Lsgg. genügend genau.

II. Einw. von Chlor auf das Thallochlorid; Thalliumchloride. Die frühere Beobachtung, wonach bei der Einw. von fl. Cl auf TlCl das Chlorid Tl_2Cl_4 entsteht, hat sich als eine irrige erwiesen. Völlig trocknes fl. Cl greift das TlCl so gut wie garnicht an. Die Bedingungen für eine ausschließliche B. von Tl_2Cl_4 konnten bis jetzt nicht ermittelt werden. — Thalliumdichlorid: Wie das Sesquichlorid fixiert auch das Dichlorid, Tl_2Cl_4 , Ammonium; in Berührung mit W. spaltet es sich in Thalli- u. Sesquichlorid. — Thalliumtrichlorid, TlCl_3 : Wird das Hydrat $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in Ggw. von KOH in einer evakuierten Röhre getrocknet, die mit einem Manometerrohr in Verbindung steht, so reduzieren die im App. befindlichen Hg-Dämpfe einen Teil des Thallchlorids unter Abscheidung von Hg_2Cl_2 . Nimmt man das Trocknen im Exsiccator in Ggw. von P_2O_5 vor, so kann auch hier infolge der Einw. des Exsiccatorfettes, bezw. der Dämpfe desselben, auf das Thallchlorid eine teilweise Reduktion des letzteren eintreten, die sich durch den Geruch nach HCl beim Öffnen des Gefäßes zu erkennen gibt. Die Darst. des wasserfreien Thallchlorids, TlCl_3 , erfolgt am besten durch Trocknen des Hydrats in Ggw. von P_2O_5 . — Bei der Chlorierung des Thallochlorids in Ggw. von Chlf. oder CCl_4 entsteht als höchste Chlorierungsstufe das Dichlorid, Tl_2Cl_4 .

III. Einw. von Brom auf Thallobromid: Nach keinem Verf. gelang es, wasserfreies Tribromid darzustellen. — Wird trocknes Thallobromid mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich Thalliumdibromid, Tl_2Br_4 , dunkelgelber Körper, wl. in Brom, zers. sich in Ggw. von W. in Thalli- u. Sesquibromid, bezw. in TlBr_3 und ein Gemisch von Sesquibromid und TlBr . — Die Bromierung des TlBr in Ggw. von W. verläuft, je nach der Menge des in Rk. tretenden Broms, unter B. von Tri-, Sesqui- oder Dibromid. Zur Darst. des Thalliumsesquibromids, Tl_2Br_3 , befeuchtet man 4–5 g TlBr mit einigen g W., gibt unter Rührung 0,5 cem Brom hinzu, versetzt das entstehende gelbliche Prod. mit 50 cem W., erhitzt zum Sieden, filtriert und kühlt das Filtrat energisch durch fließendes W. ab. Kleine, lebhaft rot gefärbte Blättchen, die sich in Berührung mit W. leicht zers. u. beim Erhitzen schm. Die unter gewissen Versuchsbedingungen entstehenden orangeroten oder orangegelben Präparate zeigen stets einen zu niedrigen Bromgehalt. — Das Tribromid, $\text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bildet blaßgelbliche Nadeln, die gegen 40° schm., in W. ll. u. weit unbeständiger als das korrespondierende Chlorid sind. Im Vakuum zers. sich das Tribromid bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Br und Dibromid, Tl_2Br_4 ; die gleiche Zers. vollzieht sich, wenn auch langsamer, an der freien Luft. Das Bromhydrat dieses Tribromids dürfte, wenn es auch nicht in festem Zustande isoliert werden kann, der Formel $\text{TlBr}_3 \cdot \text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. — Die Bromierung des TlBr in Ggw. von Chlf. oder CCl_4 führt ausschließlich zum Dibromid.

IV. Einw. von Brom auf Thallochlorid in Ggw. von Lösungsmitteln: Verbb. vom Typus Tl_2X_4 . Zur Darst. des Chlorobromids, $\text{Tl}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$.

behandelt man Thallochlorid in wss. Lag. mit einem Überschuß von Brom u. engt die Lag. im Vakuum über H_2SO_4 ein. Schwefelgelbe, orthorhombische Prismen, die bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren. Durch W. wird das Salz sofort in der Hauptsache in das Chlorobromid $\text{Ti}_4\text{Cl}_6\text{Br}_2$, zum geringen Teil in TiBr zersetzt:



Verbb. des Typus Ti_4X_6 (oder Ti_2X_3): Löst man das aus 9,6 g TiCl , 50 bis 100 ccm W. u. 2 g Br in der Kälte entstehende gelbe Pulver in etwa 1000 ccm sd. W. und läßt die Lag. fraktioniert krystallisieren, so scheidet sich zunächst das Chlorobromid $\text{Ti}_4\text{Cl}_6\text{Br}_2$ in gelben, hexagonalen Blättchen, weiterhin beim Konzentrieren der Mutterlauge das Chlorobromid $\text{Ti}_4\text{Cl}_6\text{Br}_2$ bald in roten Nadeln, bald in gelben, hexagonalen Blättchen ab. Die Nadeln und Blättchen des Chlorobromids $\text{Ti}_4\text{Cl}_6\text{Br}_2$ lassen sich leicht ineinander überführen; beide nehmen unter dem Einfluß der Hitze — $\text{F. } 240^\circ$ — eine blutrote Färbung an, welche sie beim Erkalten wieder verlieren. — Verbb. vom Typus TiX_3 : Behandelt man das TiCl in Ggw. von W. in der Kälte mit einem geringen Überschuß von Brom und engt die Lag. im Vakuum über H_2SO_4 ein, so erhält man das Chlorobromid $\text{TiClBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Form kaum gelb gefärbter, langer Nadeln, die bei 40° schm. u. sich im Vakuum bereits bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erwärmen an der Luft in das Chlorobromid $\text{Ti}_4\text{Cl}_6\text{Br}_2$ zersetzt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 204—62. Juni.)

DÜSTERBEHN.

A. Reocour, *Untersuchungen über das Ferrisulfat*. (Kurse Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1903. II. 548. 613; 1905. II. 296. 386. 535). Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des wasserfreien Ferrisulfats oxydiert man eine Lag. von Ferrosulfat in Ggw. von H_2SO_4 mit verd. HNO_3 , dampft die Lag. zur Entfernung der HNO_3 zur Trockne und erhitzt das zurückbleibende weiße Ferrisulfat, welches eine gewisse Menge W. und die überschüssige H_2SO_4 in Form einer Verb. enthält, zunächst 2—3 Tage auf 120° , um das W. zu entfernen, u. darauf auf 130° , um die H_2SO_4 zu verjagen. Man erhält auf diese Weise ein völlig reines, wasserfreies Ferrisulfat ohne Beimengung von basischem Salz. Das wasserfreie Ferrisulfat ist in k. W. unl. u. geht nur infolge einer tiefgehenden Zers., welche es in Ggw. von W. allmählich erleidet, in Lag. — An feuchter Luft erleidet das wasserfreie Ferrisulfat die gleiche Zers. und Umwandlung wie in Ggw. von W. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 263—88. Juni.)

DÜSTERBEHN.

I. Bellucci u. E. Clavari, *Neue Untersuchungen über das höhere Nickelozyd*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 409—27. — C. 1907. II. 209.)

ROTH-Cöthen.

Heinrich Willy Schmidt, *Einige Versuche mit β -Strahlen von Radium E*. Es ist fraglich, ob das Exponentialgesetz für die Absorption der β -Strahlen innerhalb weiter Grenzen gilt, ob die Sekundärstrahlen nicht zerstreute Primärstrahlen sind, und ob die Geschwindigkeit der β -Strahlen beim Durchgang durch Materie nicht verändert wird, was man magnetisch feststellen müßte. Zur Unters. dieser Fragen eignet sich nur Ra E. Vf. arbeitet mit 0,05 g stark Ra E- und auch RaF-haltigem Wismutoxychlorid von GIESEL. Mit Al-Folie wird gefunden, daß der „Absorptionskoeffizient“ mit zunehmender Schichtdicke wächst. Neben der weichen β -Strahlung liegt noch eine harte γ -Strahlung vor, deren Intensität $\frac{1}{4000}$ der β -Strahlintensität ist. Durch ca. 0,173 mm Al wird die Hälfte der Strahlung vernichtet. Die γ -Strahlung rührt vom Ra E selbst her, nicht von dem beigemengten Aktinium (Absorptionskoeffizient für Al ca. $0,8 \text{ cm}^{-1}$). Der Absorptionskoeffizient

nimmt bei Pb und Au — im Gegensatz zum Al — mit zunehmender Filterdicke ab. Für kleine Filterdicken ist das Verhältnis zwischen Absorptionskoeffizient und D. bei Al = 15, bei Pb, Au und Ag = 28–30. Der „Absorptionskoeffizient“ ist außer von der Schichtdicke auch von der Versuchsanordnung abhängig. Ein Pb-Al-Schirm absorbiert weniger als ein Al-Pb-Schirm, weil Pb weniger zerstreut als Al. Es handelt sich in der Tat um zerstreute Primärstrahlen, nicht um eine Sekundärstrahlung. Möglicherweise sind die Abweichungen der Absorption vom Exponentialgesetz nur scheinbare, nur durch die Streuung hervorgerufen. Magnetische Verss. ergeben, daß $\frac{e}{m} = 1,15 \times 10^{-7}$ EME. und $v = 2,49 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ist. Eine etwaige Geschwindigkeitsänderung der β -Strahlen beim Durchgang durch Materie ist äußerst klein. Gleich dicke Schichten halten jedesmal den gleichen Prozentsatz der vorhandenen Teilchen völlig auf, der Rest geht mit der alten Geschwindigkeit hindurch. (Physikal. Ztschr. 8. 361–73. 1/6. [3/4.] Gießen. Physikal. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. O. Doeltz u. Wl. Mostowitsch, *Versuche über den Schmelzpunkt der Bleiglätte*. Nach DOELTZ u. GRAUMANN (Metallurgie 3. 408; C. 1907. I. 1391) schmilzt Bleioxyd um 900°. Um den F. schärfer zu bestimmen, bestimmten die Vff. teils den Gefrierpunkt von garantiert reinem Bleioxyd von MERCK, enthaltend 99,16%, PbO, SiO, und Fe, in einem Platintiegel im HERAEUSschen Platinwiderstandstiegelofen mittels des Platin-Platinrhodiumelementes, teils bestimmten sie den F. von in einem Platinschiffchen mittels HERAEUSschen Platinwiderstandsmuffelofen erhitztem PbO mittels des WANNERSchen Pyrometers. Sie fanden als F. 906°. Bei einem Vers. war das PbO schon bei 850° stark zusammengesintert. Dieses Zusammensintern unterhalb des F. (auch bei ZnO, CdO, PbS etc.) ist die Folge der schon unterhalb des F. stattfindenden starken Sublimation dieser Verbb. Beim Erkalten zeigt geschmolzene Glätte die Erscheinung des Wachsens (Volumenzunahme) und Zerfallens. (Metallurgie 4. Heft 10 vom 22/5. [Märs.] 2 SS. Sep. v. d. Vff. Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmänn. Lab.) BLOCH.

F. O. Doeltz u. C. A. Graumann, *Versuche über die Reduktion von Bleioxyd, Kupferoxyd und Zinnstein (SnO₂) durch beigemengte Kohle*. Die Vff. reduzierten künstliches Bleioxyd und Zinnäoxyd und durch Erhitzen von Kupfercarbonat dargestelltes Cuprioxyd mittels Zuckerkohle in Platinwiderstandsöfen. Sie stellten

Oxyd	Temperatur	Zeitdauer Minuten	Reduktion
PbO	ca. 700	30	stark
"	" 600	30	"
"	" 550–563	30	mäßig
"	" 530–555	15	kleine Bleikügelchen, mit d. Lupe erkennbar
"	" 500	30	nicht merklich
CuO	" 700	30	nachgewiesen
"	" 500–530	30	"
"	" 450–468	30	nicht nachweisbar
SnO ₂	" 900	30	nachgewiesen
"	" 850–870	30	"
"	" 830	30	"
"	" 800–810	30	nachgewiesen, schwach
"	" 800	30	nicht nachweisbar

Zeitdauer u. Stärke der Reduktion fest bei PbO durch ausgeschiedene Bleitropfen,

bei CuO durch Behandeln der Masse mit verd. H_2SO_4 unter Luftabschluß, bei SnO_2 durch Behandeln der Masse mit HCl. Die Ergebnisse — Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden — sind in der obenstehenden Tabelle zusammengefaßt. (Metallurgie 4. Heft 12. 2 SS. Sep. v. den Vff. Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmänn. Lab.)

BLOCH.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des metallischen Aluminiums auf unlösliche, bzw. schwerlösliche Quecksilberverbindungen.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle 48. 103; C. 1907. I. 1017.) Weder bei metallischem Hg, noch bei den untersuchten unl. Verbb. desselben: Mercurchlorid, Mercuroxyd, Mercurioxyd, -sulfid und -aminochlorid findet Amalgambildung bei bloßem Erwärmen mit Al statt; wahrscheinlich verhalten sich so auch alle anderen unl. Hg-Verbb. Beim Reiben von Mercurchlorid, Mercurioxyd, Mercurioxyd und Quecksilberaminochlorid mit Al findet Amalgambildung statt, nicht dagegen bei Mercurisulfid. Die O-Verbb. des Hg, sowie das Amino-chlorid sind durch die Leichtigkeit der Rk. mit Al ausgezeichnet. Was Verreibungen von HgO (Hg_2O) und Amino-chlorid mit Al bilden ein Amalgam, nicht aber $HgCl$ und HgS . Wird HgS mit Al bei Ggw. von metallischem Fe gerieben, so bildet sich Amalgam, dagegen reagieren die Mischungen von HgS , Fe und Al nicht bei Anwendung von W. oder beim Erhitzen. (Pharm. Zentralhalle 48. 569—71. 11/7.)

BLOCH.

Otto Ruff und Fritz Kiser, *Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Molybdäns.* Reine Halogenderivate des 6-wertigen Mo waren bisher überhaupt nicht bekannt. Die Herstellung des *Molybdänhexachlorids* aus $MoCl_5$ und reinem Cl im Schießrohr bei 100° mißlang, da das entstandene blättrige, derbkristallinische Prod. nach Öffnen des Rohrs in fl. Luft bereits bei -30° Cl abgab. — Die Umsetzung von $MoCl_5$ mit wasserfreier HF konnte nur dann zum *Hexafluorid* führen, wenn sich das eventuell primär entstandene *Pentafluorid* weiter fluorieren ließ, oder wenn diese Fluorierung unter Bildung eines niederen Fluorids freiwillig eintrat. Nach letzterer Art entstandenes MoF_6 hatten Vff. bereits vor 2 Jahren in geringer Menge beobachtet und durch den auf Ag- und Cu-Blech gebildeten blauen Beschlag identifiziert. Trotz zahlreicher Mißerfolge ist seit jener Zeit die Reindarst. immer wieder versucht worden, bis dieselbe nunmehr aus reinem Mo u. elementarem Fluor gelang. — Die Gewinnung des *Molybdänoxytetrafluorids* und -*dioxydifluorids* gestaltete sich weit einfacher. Ersteres war bei allen Verss. zur Hexafluoriddarst. aufgetreten, bei denen das Fernhalten von Feuchtigkeit oder O nicht vollkommen gelang. — Das bereits von SCHULZE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 21. 442) unrein dargestellte Molybdändioxydifluorid ist ebenfalls in reiner Form leicht zugänglich, da es beim Sieden nicht, wie die entsprechende Wolframverb., in Oxytetrafluorid u. Trioxyd zerfällt.

Zur Darstellung von *Molybdänhexafluorid* wurden folgende Verss. angestellt. Reines $MoCl_5$ und wasserfreie HF reagieren nur langsam und unvollständig miteinander. Das, namentlich beim Erwärmen auf $30-40^\circ$, auftretende MoF_6 , ließ sich von der gleichzeitig entstehenden HF nicht trennen wegen des nahen Zusammenliegens der Kpp. und wegen der großen Reaktionsfähigkeit des MoF_6 . — Bei Anwendung von O-haltigem $MoCl_5$ tritt lebhaftere Rk. ein, und das Cl wird vollkommen ersetzt; doch bilden sich in der Hauptsache nur Mo-Oxytetrafluorid und Mo-Dioxydifluorid. — Auch andere, unter Zusatz von Br, SbF_5 , etc. ausgeführte Verss. blieben resultatlos. Zum Ziele führte jedoch, wie erwähnt, das Behandeln von metallischem, reinem Mo mit elementarem F. Das F wird nach MOISSAN durch Elektrolyse von wasserfreier HF bei -30 bis -40° gewonnen. Es tritt sofort in ein ca. 40 cm langes Pt-Rohr, in welchem das auf aluminothermischem Wege hergestellte, fein zerriebene Mo verteilt ist. Die am andern Ende des Rohres befind-

liche Glasvorlage ist auf -70° abgekühlt. Die Dichtung geschieht durch Siegelack. Durch zeitweises Erhitzen auf $60-70^{\circ}$ wird die unter starker Erwärmung verlaufende Rk. unterstützt. In der Vorlage kondensiert sich ein schneeweißes Produkt, das zur Reinigung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln im Vakuum destilliert wird. Molybdänhexafluorid, die erste bisher dargestellte reine F-Mo-Verb., ist unterhalb ihres F. $+17^{\circ}$ eine weichkrystallinische Masse; geschmolzen bildet sie eine farblose Fl.; $Kp_{760} +35^{\circ}$. Die farblosen Dämpfe bilden an der Luft bläulichweiße Nebel. Eine DD.-Best. wurde nicht ausgeführt, da der Körper im fl. und gasförmigen Zustande sich mit Glas zu Oxyfluoriden und Siliciumtetrafluorid umsetzt. Löst sich farblos in viel W.; Feuchtigkeit u. wenig W. wirken zersetzend. $KMnO_4$ wird nicht entfärbt. Wird von Alkalien und wss. NH_3 absorbiert. Bildet mit Alkalifluoriden Doppelverb. Mit gasförmigem NH_3 erfolgt äußerst heftige Rk., während Cl_2 , SO_2 und Luft sich indifferent verhalten. Gleichfalls erfolgt Rk. mit $AsCl_3$, $SbCl_3$, $POCl_3$, PCl_3 und mit organischen Substanzen. Letztere wirken reduzierend und färben sich indigoblau. Den Dämpfen ausgesetzte Metalle, namentlich Fe, Pb u. Cu, laufen blau an, Metalloide reagieren ebenfalls; nur Au und Pt sind beständig.

Molybdänoxytetrafluorid, $MoOF_4$, läßt sich in beliebigen Mengen herstellen aus wasserfreier HF und Mo-Oxytetrachlorid, das nicht rein zu sein braucht. In einer durch Kältemischung gekühlten Pt-Retorte, welche das Mo-Oxytetrachlorid enthält, kondensiert man HF und erwärmt schließlich auf $+30^{\circ}$. Nach beendeter Rk. treibt man aus dem H_2SO_4 -Bade (230°) über. Molybdänoxytetrafluorid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, weißer, sehr hygroskopischer Körper. Färbt sich an der Luft blau und zerfließt. Sintert bei 96° ; F. $97-98^{\circ}$; Kp. ca. 180° ; D²⁰. 3,001; l. in W. u. A. unter Zischen; l. Ä. u. Chlf. unter Gasentw. Beim Verdampfen der wss. Lsg. hinterbleibt MoO_3 ; wl. in Bzl. und CS_2 ; unl. in Toluol. H_2SO_4 entwickelt HF. Rk. findet ferner statt mit PCl_3 , $POCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$ und mit Pyridin.

Die Darst. des *Molybdändioxydifluorids*, MoO_2F_2 , geschieht in ähnlicher Weise wie die des $MoOF_4$. Durch Sublimation erhält man neben MoO_2F_2 , ein Prod. der annähernden Zus. $MoO_2F_2 \cdot H_2O$. Beide Stoffe verbrauchen kein $KMnO_4$, enthalten also nur sechswertiges Mo. MoO_2F_2 ist eine feste, weiße Substanz; sehr hygroskopisch. Bei 265° beginnt eine bei 271° lebhaft werdende Sublimation. D²⁰. 3,494. L. in W., A. u. Methylalkohol; wl. in Ä.; Chlf.; CCl_4 u. CS_2 ; unl. in Toluol. Aus der w. Lsg. in Pyridin scheidet sich beim Erkalten eine weiße, mikrokristallinische Substanz ab. MoO_2F_2 löst sich ferner in $AsCl_3$, $SiCl_4$, SO_2Cl_2 u. PCl_3 ; beim Erwärmen dieser Lsgg. erfolgt Rk. unter Gasentw. — Zum Schluß geben Vff. eine Tabelle zum Vergleich der Eigenschaften der Fluoride von Wolfram u. Molybdän. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2926—35. 22/6. [10/6.] Dansig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Wilhelm Prandtl u. Fritz Lustig, *Über Vanadinselenverbindungen*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1305; C. 1905. I. 1492.) Die *vanadinselenige Säure* kann auch als Dihydrat erhalten werden. Sie bildet sich aus Vanadinselenensäure und HCl oder aus den wss. Lsgg. der roten und gelben Alkalivanadinselenite beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 . Rotes *Lithiumvanadinselenit*, $5SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Li_2O \cdot 30H_2O$. Die rote essigsaure Lsg. von V_2O_5 und SeO_2 scheidet erst bei völligem Eindunsten Krystalle des Lithiumvanadinselenits aus. — Rotes *Silberammoniumvanadinselenit*, $5SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4(NH_4, Ag)_2O \cdot 12$ oder 16 oder $22H_2O$. B. durch Zusatz von wenig $AgNO_3$ zur Lsg. des roten NH_4 -Salzes. Flache, fast schwarze, glänzende, rechteckige Krystalle. — Rotes *Natriumvanadinselenit*, $5SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Na_2O \cdot 20H_2O$. Sil. Salz. — Orangefarbene Vanadinselenite entstehen, wenn man farblose Lsgg. von Alkalivanadaten mit überschüssiger SeO_2 -Lsg.

versetzt. Die meist zuerst entstehenden orangefarbenen Ndd. lösen sich bei Zusatz von SeO_2 oder W. wieder. Aus den gelbroten Legg. scheiden sich orangefarbene, krystallinische, optisch einheitliche Ndd. aus, deren Zus. sich vorläufig durch allgemeine Formeln nicht wiedergeben läßt. Orangefarbene *Natriumvanadinselenite*, $12\text{SeO}_2 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 40\text{aq.}$ oder 85aq. u. $108\text{SeO}_2 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{aq.}$ — Orangefarbene *Kaliumvanadinselenite*, $168\text{SeO}_2 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ und $21\text{SeO}_2 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ und $128\text{SeO}_2 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $268\text{SeO}_2 \cdot 10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 43\text{H}_2\text{O}$. Bei 100° verlieren die Salze fast durchweg ihr Krystallwasser. Die selenige S. ist in allen Alkalivanadinverbb. nicht sehr fest gebunden. Nach den Vff. sind daher die Verbb. als Vanadate mit wechselnden Mengen seleniger S. zu betrachten, und es ist ziemlich sicher, daß Selendioxyd stets als H_2SeO_3 vorhanden ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 393—412. 4/5. [2/3.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

MEUSSER.

Organische Chemie.

M. Kuznezow, *Die Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe beim Glühen mit feinvertheiltem Aluminium*. Vf. hat die im Jahre 1905 in Gemeinschaft mit ZIDOW angestellten Unterss. über die Zers. der KW-stoffe durch glühendes Mg auch auf andere Metalle ausgedehnt und gefunden, daß namentlich das Al eine vollständige Zers. in die Elemente bewirkt. Die Reaktionstemperatur liegt in der Nähe des F. des Al. — Die Ausführung geschah in der Weise, daß mittels zweier Gasbüretten das zu zersetzende Gas über das in einem schwer schmelzbaren Glasröhrchen befindliche, glühende Al bis zur Volumenkonstanz geleitet wurde. Das angewandte, staubförmige Al war vorher im H-Strom geglüht und das Röhrchen gewogen worden. Nach Beendigung des Verf. erfolgte Messung des Gasvolumens u. Wägung des Röhrchens. Das Gas erwies sich als reiner H, während der C theils mechanisch auf der Oberfläche des Al abgelagert war, theils ein Carbide bildete, das mit W. unreines Methan gab. — Vf. stellt in einer Tabelle die Resultate der Unterss. von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen zusammen, aus denen die vollkommene Zers. ersichtlich ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2871—73. 22/6. [6/6.] Charkow. Lab. d. Prof. A. ZIDOW.)

STELZNER.

Louis Henry, *Über verschiedene Synthesen, die mit Hilfe von Verbindungen verwirklicht wurden, die das Chlorkohlenstoffsystem $(\text{CH}_2)_n\text{CCl} \cdot \text{C} \leq$ einschließen*. A. Chlorisobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CHO}$, liefert mit Methylmagnesiumbromid in äth. Leg. in einer Ausbeute von 53% eine Fl., Kp. $118-122^\circ$, die sich als Dimethylisopropylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2$, erwies. Mit rauchender HCl oder mit Acetylchlorid entstand nämlich das bei $111-113^\circ$ sd. tertiäre Chlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CCl} \cdot (\text{CH}_2)_2$. Die B. des Alkohols erklärt sich Vf. auf folgende Weise: Zuerst entsteht die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{MgBr}) \cdot \text{CH}_3$, die leicht in das Oxyd $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ übergeht. Das Oxyd addiert dann 1 Mol. CH_3MgBr , und das

Additionsprod. $(\text{CH}_3)_2\text{COMgBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ wird schließlich mit W. zu Dimethylisopropylcarbinol zersetzt. Für diese Erklärung der B. sprechen folgende Tatsachen:

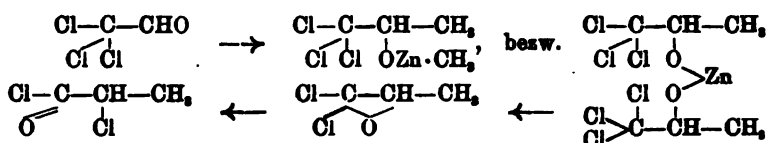
1. liefert Trimethyläthylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, mit CH_3MgBr versetzt, Di-

methylisopropylcarbinol; 2. entsteht kein tertiärer Alkohol C_6 , wenn die B. des Oxyds $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ unmöglich gemacht wird. a) Aus dem aldehydischen

1,2-Dichlorisobutyloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (iso), s. B. entsteht bei langsamem

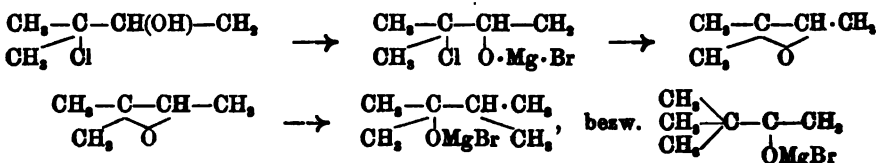
Zusatz eines Moleküls CH_3MgBr das *Isobutylderivat des Amylenchlorhydrins*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{ iso})\cdot\text{CH}_3$. Farblose, stark lichtbrechende Fl., von sehr kräftigem Geruch, Kp_{774} 178–179°; D^{20}_D 0,9048; $n = 1,42711$; Mol.-Refr. 50,63 (theor. 50,159); DD. 4,40 u. 4,26 (theor. 6,17) infolge Dissociation in HCl u. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{ iso})\cdot\text{CH}_3$. b) Läßt man umgekehrt 1 Mol. Dichlorisobutyläther in 2 Mol. CH_3MgBr in äth. Lsg. fallen, so entsteht das dem *Trimethyldiäthylen entsprechende Oxyisobutylderivat*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\cdot\text{CH}_3$. Farblose Fl. von sehr starkem, pinakolinähnlichem Geruch, unl. in W., aber l. in A., Ä., PAe., Chlf. etc. Kp 160–161° (Hg im Dampf); DD. 4,79 (theor. 4,90); D^{20}_D 0,7952; $n = 1,41692$; Mol.-Refr. 44,77 (theor. 43,11). Mit Br entsteht leicht eine feste, krystalline, sublimierbare Substanz.

Das Vorhandensein von Amylenchlor- u. -bromhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{Cl},\text{Br})\cdot\text{CH}_3$, als Nebenprodd. der Rk. des Chlorisobutyraldehyds mit CH_3MgBr erklärt sich aus der Rk. des als Zwischenprod. gedachten Oxyds mit $\text{Cl}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Br}$. Eine ganz entsprechende Erklärung, wie sie die B. des Dimethylisopropylcarbinols aus Chlorisobutyraldehyd gefunden hat, läßt sich auch für die B. desselben tertiären Alkohols aus Zinkmethyl und wasserfreiem Chloral geben (RIZZA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 358). Das folgende Schema soll diesen Reaktionsverlauf wiedergeben:

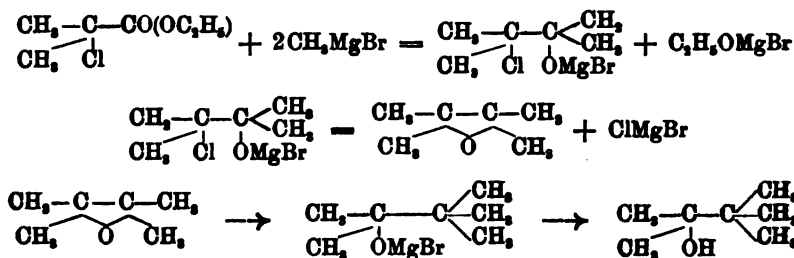


Das so entstandene α -Chlorpropionylechlorid aber liefert, wie für das α -Brompropionylebromid bewiesen ist (KASCHIRSKY, BEILSTEIN I. [3] 236), mit Zinkmethyl Dimethylisopropylcarbinol.

B. *Sekundäres Amylenchlorhydrin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, reagiert mit CH_3MgBr unter B. von tertiärem *Dimethylisopropylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, (Ausbeute 65%) neben ganz wenig FRIEDEL'schem sekundärem Pinakolinalkohol, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$. Die Rk. kann nach folgendem Schema verlaufen sein:



C. *Chlorisobuttersäureester*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CO}(\text{OC}_4\text{H}_9)$. Die Synthese des BUTLEROW'schen Pentamethyläthanol (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 256; C. 1906. II. 748) erklärt Vf. heute auf folgende Weise:



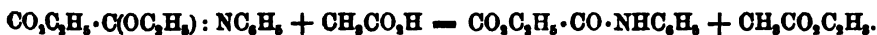
In der Tat lieferte das aus Tetramethyldiäthylen mit $(\text{HO})\text{Cl}$ erhaltene Tetra-

methylmonochlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_3)_2$, Kp_{100} . 151—152°, ebenso wie das aus ihm mit KOH-Pulver gewonnene symm. Tetramethyläthylendioxyd, Kp . 95—96°, mit CH_3MgBr Pentamethyläthanol. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 162—89. Juli. [2/3.].) LEIMBACH.

Ludwig Ramberg, *Notis über die Äthylthioglykolsäure*. Durch Einw. von Natriummercaptopid (Auflösen von Äthylmercaptan in konz. NaOH) auf chloressigsaures Natrium in konz. wss. Lsg. und Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 zum Reaktionsgemisch entsteht die S. in fast quantitativer Ausbeute. Sie ist ein farbloses Öl vom Kp_{100} . 164°, Kp_{11} . 117—118°, F. —8,7°, D_{20}^{20} . 1,1518, D_{20}^{20} . 1,1497, mit W. mischbar, wl. in konz. Salzsäure; ihre Affinitätskonstante ist $K = 0,0183$, die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit etwas zu, wahrscheinlich infolge Zers. der Säure durch die platinirten Elektroden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2588—89. 8/6. [13/5.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

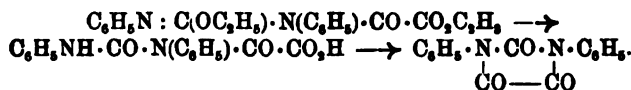
D. Holde u. F. Schwarz, *Nochmalige Erwiderung an Herrn R. Cohn: Zur Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums*. Vff. halten nach wie vor (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 88. 1307; C. 1907. I. 799. 1401) die von COHN benutzte Methode zur Best. der Hydrolyse des palmitinsäuren Na für unpraktisch und die Hereinbeziehung der schönen SALMSCHEN Arbeit über Indicatoren in die Diskussion für nicht nötig. Auch stellen sie fest, daß COHN seit Beginn seiner Publikationen vor fast 3 Jahren immer von einer fallen gelassenen Versuchsausführung auf die andere übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2460—62. 8/6. [10/5.]) LEIMBACH.

George Druce Lander, *Gemischte Semiorthoazalsäureverbindungen*. Die Vers. zur Darst. der dem Amidin, $\text{CO}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ (Journ. Chem. Soc. London 85. 984; C. 1904. II. 830), entsprechenden Imidoäther scheiterten an der Unbeständigkeit der Imidchloride, $\text{CO}_2\text{R}\cdot\text{CCl}:\text{NC}_2\text{H}_5$, welche zwar bei 100° unter Austritt von HCl aus den Amidchloriden, $\text{CO}_2\text{R}\cdot\text{CCl}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, entstehen, aber außerordentlich leicht in Phenylcarbimid, Kohlenoxyd und Chloralkyl weiter zerfallen. Die Amidchloride der Oxanilidsäureester entstehen beim Erhitzen molekularer Mengen der Ester u. PCl_5 ; das POCl_3 wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Bzl. + PAe. umkrystallisiert. Das noch nicht beschriebene *Oxanilidsäuremethylesteramidchlorid*, $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, bildet schwach braune Blättchen oder Nadeln, F. 100—103°, Zers. bei ca. 150°. Bei der Einw. von 2 Mol. Alkoholat werden in den Amidchloriden die beiden Cl durch zwei Alkoxye ersetzt. — *Semiorthoanilidoditriäthylazalsäureester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, aus dem entsprechenden Amidchlorid in Bzl. und $2\text{NaO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ in A. in der Kälte, Blättchen oder Nadeln aus verd. A., F. 69—70,5°, Kp_{100} . 172—174°. — *Semiorthoanilidoditrimethylazalsäureester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, farblose Nadeln, F. 80—82°, Kp_{100} . 182°. — Natriummethylat erzeugt aus $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$ ein Gemisch von $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$ und $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$. — Beim längeren Erhitzen mit Anilin auf 200° gehen beide Ester in das früher beschriebene *Diphenylamidinooxanilid* über. Eine Umwandlung der Ester unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol in die oben erwähnten Imidoäther gelang nicht. Denn der bei der Einw. von Essigsäureanhydrid wohl intermediär gebildete Imidoäther geht weiter in Oxanilidsäureester über:



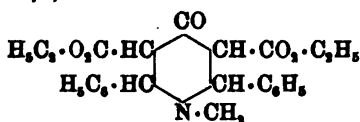
Destilliert man aber die Ester unter gewöhnlichem Druck, so geht bei 270° Phenylcarbimid über, und CO entweicht; destilliert man nun bei 10 mm weiter, so erhält man bei 140—160° eine Fraktion, welche wahrscheinlich aus Oxanilidsäure-

ester, Phenylurethan und einer sehr geringen Menge Semi-N-phenyliminooxalsäuredialkylester besteht. Der Rückstand vom Äthylester bildet Nadeln aus A., F. 101 bis 104° von der Zus. $C_{19}H_{20}O_4N_2$; die entsprechende Methylverb., $C_{17}H_{18}O_4N_2$, Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$, F. 131—133°, enthält 2 CH_3O -Gruppen u. wird demnach als *Methylisodäther des Diphenyloxalursäuremethylesters*, $C_6H_5N : C(OCH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$, aufgefaßt. Für die Konstitution spricht ferner die durch sd., alkoh. HCl bewirkte Umwandlung in Diphenylparabansäure. Da diese auch aus der Äthylverb. entsteht, so ist diese der *Äthylisodäther des Diphenyloxalursäureäthylesters*:



(Proceedings Chem. Soc. 23. 148—49. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 967—70. Juni. London. Royal Veterin. Coll.) FRANZ.

P. Petrenko-Kritschenko u. M. Lewin, *Über die Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels Ammoniak und Aminen*. (2. Mitteilung) Nach PETRENKO-KRITSCHENKO und ZONEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1358; C. 1906. I. 1749) gibt der Acetondicarbonsäureester mit Benzaldehyd in Ggw. von NH_3 γ -Piperidonderivate. Bei der Unters. anderer Aldehyde in derselben Richtung wurden 1,5-Diketone erhalten; es scheint der Charakter des Aldehyds den Reaktionsverlauf zu beeinflussen. — Beim Einleiten von NH_3 in die Bzl.-Lsg. von Zimtaldehyd und Acetondicarbonsäureester entsteht der *Cinnamyliden-bis-acetondicarbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$; Krystalle aus A., F. 132—133°; ll. in h. A. und Bzl. — An Stelle von NH_3 wird vorteilhaft Diäthylamin verwandt. — Beim Sättigen eines Gemisches von Acetondicarbonsäuredimethylester und Furfurol mit NH_3 wird neben einem stickstoffhaltigen Öl in geringer Menge der *Furfuryliden-bis-acetondicarbonsäuremethylester*, $C_4H_5O \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$, erhalten, Krystalle aus A. + Chlf., schm. bei 162—175° unter Zers.; wl. in A. — Sättigt man ein Gemisch von Acetondicarbonsäureester und Benzaldehyd mit Methylamin, so erhält man den *N-Methyl- α, α' -diphenylpiperidon- β, β' -dicarbonsäureester* (s. Formel); Krystalle aus A., F. 85—86°; unl. in W., ll. in Bzl., zll. in h. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung. — Die gleiche Verb. wird auch aus dem Kondensationsprod., das PETRENKO-KRITSCHENKO und ZONEW aus Benzaldehyd, Acetondicarbonsäureester u. NH_3 erhielten, durch CH_3J gewonnen. — $C_{24}H_{28}O_8NCl$. Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 195—200°; unl. in W. und Bzl., wl. in h. A., ll. in h. Chlf. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf die tertiäre Base wird unter Sprengung des Ringes ein Nitrosamin gebildet, das sich in Krystallen vom F. 137—139° abscheidet und in Chlf. ll., in h. A. und Bzl. zwl. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2882—85. 22/6. [6,6.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.



carbonsäureester u. NH_3 erhielten, durch CH_3J gewonnen. — $C_{24}H_{28}O_8NCl$. Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 195—200°; unl. in W. und Bzl., wl. in h. A., ll. in h. Chlf. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf die tertiäre Base wird unter Sprengung des Ringes ein Nitrosamin gebildet, das sich in Krystallen vom F. 137—139° abscheidet und in Chlf. ll., in h. A. und Bzl. zwl. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2882—85. 22/6. [6,6.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.

William Jay Karslake, *Die Darstellung von Ferricyankalium*. Eine Lsg. von 50 g krystallisiertes Ferrocyankaliums in 750 ccm W. wird mit einer Lsg. von 7 g $KMnO_4$ in 250 ccm W. versetzt u. das Gemisch ca. 1 Stde. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird vom ausgefallenen MnO_2 abfiltriert, das Filtrat auf ca. 150 ccm eingedampft, event. nochmals filtriert und krystallisieren gelassen. *Ferricyankalium* scheidet sich in großen, roten Krystallen aus und ist sehr rein. Ausbeute 25—30 g, d. h. ca. 75% der Theorie. Wesentlich ist, daß die $KMnO_4$ -Lsg.

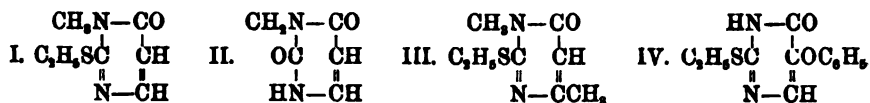
verd. ist, und daß keine S. verwendet wird. (Amer. Chem. Journ. 37. 637—38. Juni. [Febr.] Univ. of Iowa.)

ALEXANDER.

Treat B. Johnson u. F. W. Heyl, *Untersuchungen über Pyrimidine. Einige Kondensationsprodukte eines substituiereten Pseudothioharnstoffs. Synthese von 1-Methyluracil*. 20. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 392; C. 1907. I. 1632.) In früheren Abhandlungen ist gezeigt worden, daß die einfachen Pseudothioharnstoffe sich leichter als O-Harnstoffderivate mit Aldehyden und Ketoestern kondensieren. Die vorliegende Abhandlung betrifft das Verhalten eines aliphatischen, monosubstituiereten Pseudothioharnstoffs, des *Pseudothioäthylmethylharnstoffs*, gegen einige Ketoester. Durch Kondensation von Pseudothioäthylmethylharnstoff, $\text{HN} : \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NHCH}_3$, mit Formylessigsäureester können theoretisch 2 isomere Mercaptopyrimidine entstehen, und zwar entweder 1-Methyl- oder 3-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin. Bei der Kondensation wurde ausschließlich das 1-Methylderivat (I.) erhalten. Dieses Mercaptopyrimidin entsteht auch bei der Methylierung von 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin. Beim Digerieren mit konz. HCl wird es unter Abspaltung von Mercaptan quantitativ in 1-Methyluracil (II.) übergeführt. Daß tatsächlich das 1-Methylderivat vorliegt, geht daraus hervor, daß es bei Einw. rauch. HNO_3 und H_2SO_4 glatt in 1-Methyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin (ist wasserfrei, F. 264—265°, vgl. BEHREND u. THURM, LIEBIGS Ann. 323. 160; C. 1902. II. 889) übergeht.

Mit Acetessigsäureester kondensiert sich Pseudothioäthylmethylharnstoff unter B. von 1,4-Dimethyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin (III.). Die Struktur dieser Verb. ergibt sich daraus, daß bei Einw. von HCl 1,4-Dimethyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin, F. 260° (vgl. BEHREND und THURM, l. c.), entsteht.

Pseudothioäthylharnstoff kondensiert sich mit Formyläthoxyessigsäureester unter B. von 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (JOHNSON und MAC COLLUM, Journ. of Biol. Ch. 1. 437; C. 1906. II. 889). Analog wird aus Formylphenoxyessigsäureäthylester das 5-Phenoxyderivat (IV.) erhalten.



Experimentelles. *Pseudothioäthylmethylharnstoffhydrojodid*, $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{SC}_2\text{H}_5) : \text{NH} \cdot \text{HJ}$. B. aus Monomethylharnstoff u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Dickes Öl, das im Vakuum über H_2SO_4 nach längerer Zeit erstarrt, aber sehr hygroskopisch ist u. an der Luft wieder zerfließt. — 1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (I.). B. Möglichst konz. Legg. äquimolekularer Mengen Pseudothioäthylmethylharnstoffhydrojodid und Na-Salz des Formylessigsäureäthylesters in k. W. werden gemischt, mit der äquimolekularen Menge wss. KOH versetzt und nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einige Stdn. lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Pyrimidin wird dann mit Ä. extrahiert. Gedrungene Prismen (aus Ä.), F. 79—80°, sll. in h. Ä. und Ä., wl. in k. W. Ist in verd. HCl l. und wird aus der sauren Lsg. durch Phosphorwolframsäure gefällt. — 1-Methyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin (1-Methyluracil), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ (II.), mkr. Prismen, F. 174—175° ohne Aufbrausen, sll. in k. W. u. Ä., unl. in Bal. Bei Einw. der äquimolekularen Menge Brom in Eg. entsteht 1-Methyl-2,6-dioxy-5-bromypyrimidin, $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_2$. Gut entwickelte Prismen (aus 95%igem Ä.), F. 228—229°, l. in h., unl. in k. W. — 1-Äthyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin (1-Äthyluracil), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$, entsteht aus 1-Äthyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin beim Digerieren mit konz. HCl. Blättrige Prismen (aus Bal.), F. 173—174°. Das Diäthylmercapto-5-nitropyrimidin wurde durch Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und KOH auf 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin

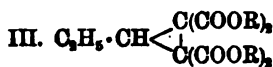
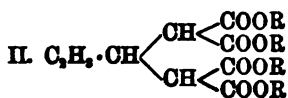
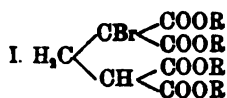
pyrimidin (WHEELER u. MERRIAM, Amer. Chem. Journ. 29. 478; C. 1903. I. 1308) als Öl erhalten, das nicht weiter gereinigt wurde. — *Na-Salz des α -Phenoxy- β -oxyacrylsäureäthylesters*, $\text{NaOCH} : \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht, wenn äquimolare Mengen Phenoxyessigsäureäthylester u. Ameisensäureäthylester der äquimolaren Menge Natriumäthylat in wasserfreiem Ä. zugesetzt werden, und das Gemisch über Nacht stehen gelassen wird. Farbloses, krystallinisches Salz. Der freie Ester wird als dickes Öl erhalten, wenn die wss. Lag. des Salzes mit H_2SO_4 versetzt wird. Dieses Öl zers. sich auch bei der Dest. unter vermindertem Druck. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht das *Hydrason des Formylphenoxyessigsäureäthylesters*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN} : \text{CHCH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, gelbe Prismen (aus 95%ig. A.), F. 219—221° unter starkem Aufbrausen. — *2-Äthylmercapto-5-phenoxy-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (IV.), Prismen (aus A.), F. 159°. (Amer. Chem. Journ. 37. 628—37. Juni. [15/2.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEX.

A. Kötze, *Zur Kenntnis tricarbo-cyclischer Verbindungen. Über den Aufbau von Cyclopropan-carbonsäuren. (Ein Beitrag zur Kenntnis des quartären Kohlenstoffatoms.)* Mitbearbeitet von A. Kempe und J. Sielisch. (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Oh. [2] 68. 156 u. 174; C. 1903. II. 759 u. 761.) Die Arbeit bringt zunächst eine umfassende historische Zusammenstellung der bisherigen Kenntnisse von den Cyclopropan-carbonsäuren. Im allgemeinen ergibt sich, daß die Stabilität des Dreirings der Cyclopropangruppe durch Einführung von Carboxylgruppen erhöht wird, während durch Einführung von Alkylgruppen die Ringspannung wächst. Es wird nun der Einfluß der Art, Zahl und Stellung der Substituenten auf die Beständigkeit der Cyclopropan-carbonsäuren näher untersucht. Befinden sich die Substituenten an denselben C-Atomen, wie die Carboxylgruppen, so bleibt die große Beständigkeit der Carbonsäuren erhalten. Stehen die Substituenten an carboxylfreien C-Atomen, so wird die Beständigkeit des Dreirings beeinflußt. Die Spaltung derartiger Verbb. findet stets zwischen dem substituierten und einem carboxylhaltigen C-Atom, nicht zwischen zwei carboxylhaltigen C-Atomen statt. Die genannten Spaltungen finden umso leichter statt, je weniger Wasserstoffatome die beiden Ringkohlenstoffe noch aufweisen. Im Anschluß hieran werden die Rkk., die zur Synthese der Cyclopropan-carbonsäuren dienen könnten, ausführlich besprochen. Bezüglich dieser Übersicht muß auf das Original verwiesen werden. Schließlich wird auch der Einfluß von Substituenten auf die Beständigkeit der offenen Trimethylenkette in den ω,ω -Propandi-, -tri- und -tetracarbonsäuren untersucht. Hier zeigt sich, daß der Eintritt einer Alkylgruppe in die β -Stellung, und noch viel stärker der Eintritt zweier Alkylgruppen in die β -Stellung die Trimethylenkette zur Spaltung geneigt macht. Ferner wächst mit der Anzahl der Alkylgruppen in β -Stellung die Geschwindigkeit der B. der Dinatriumverbb. Ein ähnlicher Einfluß der Substitution zeigt sich bei den Rkk., welche zur B. von Propan-carbonsäuren führen, so bei der Addition von Malonester an die Ester der Olefin-carbonsäuren und Olefincarbonsäuren.

I. Cyclopropan-tetracarbonsäureester-1,1,2,2. (bearbeitet von J. Sielisch). Der aus Formaldehyd und Malonester entstehende Propan-tetracarbonsäureester-1,1,3,3 (11,1 g) liefert mit Brom (1,7 ccm) unter Eiskühlung *Brom-1-propan-tetracarbonsäureester-1,1,3,3* (I), der bei Zimmertemperatur mit dem Zweifachen der berechneten Menge von methylalkoh. NH_3 den schon bekannten *Cyclopropan-tetracarbonsäureester-1,1,2,2* liefert. Blättchen aus Ä. F. 43°.

II. Äthyl-3-propan-tetracarbonsäureester-1,1,2,2 (bearbeitet von A. Kempe). *Propylidenmalonester*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{CH} : \text{C}(\text{COOR})_2$, entsteht, wenn man 20 g Malonester, 10,9 g Propionaldehyd u. 20 g Essigsäureanhydrid 15—16 Stdn. unter Druck auf 100° erhitzt. Wasserhelle Fl. Kp_{15} . 123°. Wird durch konz. Ammoniak beim Schütteln zum Teil verseift, zum Teil in Propionaldehyd und Malonamid ge-

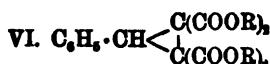
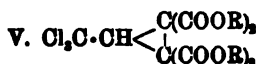
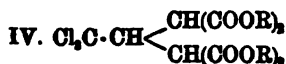
spalten. Dieser Ester (10 g) liefert mit Natriummalonester (8 g Malonester u. 1,14 g Natrium in trockenem Ä.) *Propylidendimalonester*, $C_{17}H_{20}O_6$ (II.). Hellgelbe Fl. Kp_{11} . 195–205°. Läßt man auf die Dinatriumverb. dieses Esters (3,04 g Natriumdraht in trockenem Ä. + 23,7 g Ester) unter Eiskühlung Brom (10,53 g) einwirken, so entsteht *Äthyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (III.). Gelbes, dickfl. Öl.



Daneben entsteht *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(COOR)_2C=C(COOR)_2$. Krystalle vom F. 56°. Destilliert man den Äthylcyclopropanetetracarbonsäureester im Vakuum (12 mm), so tritt Zers. ein, u. man erhält *Dicarbintetracarbonsäureester*, *Äthantetracarbonsäureester*, *Methyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (? D. Ref.) u. *Äthyl-3-cyclopropanedicarbonsäureester-1,2*, die nicht rein erhalten wurden. Die *Äthyl-3-cyclopropanedicarbonsäure-1,2* zers. sich beim Erhitzen anscheinend unter B. von Äthylparaconsäure (F. 82–84°). Alkyliert man den Äthyl-2-propanetetracarbonsäureester-1,1,3,3 mit Natrium und Jodäthyl, so entsteht *Triäthyl-1,2,3-propanetetracarbonsäureester-1,1,3,3*, der nicht rein erhalten werden konnte, aber bei der Verseifung anscheinend α, β, γ -*Triäthylglutarsäure* liefert.

III. Trichlormethyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2 (bearbeitet von G. Kayser). Durch fünfstündiges Kochen von 50 g Malonsäureäthylester, 44 g Chloral und 75 g Essigsäureanhydrid entsteht *Trichloräthylidenmalonester*, $Cl_3C \cdot CH=C(COOR)_2$. Kp . 160–165°. Verseift man diesen Ester durch Kochen mit 27%iger Salzsäure, so entsteht γ -*Trichlorcrotonsäure*, $C_4H_5O_2Cl_3 = Cl_3C \cdot CH : CH \cdot COOH$. Krystalle aus W. F. 119°. Behandelt man den Trichloräthylidenmalonester mit Natriummalonester, so entsteht *Trichloräthylidendimalonester* (IV.), der wiederum nicht rein erhalten werden konnte, aber bei der Verseifung β -*Trichlor-methylglutarsäure*, $C_6H_7O_6Cl_3 = Cl_3C \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, lieferte. Blättchen aus Bsl. F. 159°. Behandelt man den Trichloräthylidendimalonester (35 g) in Ä. mit Brom (12,5 g) und schüttelt das Prod. mit sehr verd. Kalilauge, so entsteht, ohne daß bromierte Zwischenprodd. isoliert werden können, *Trichlormethyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2*, $C_{11}H_{21}O_8Cl_3$ (V.). Krystalle aus A. F. 48°. Derselbe Ester entsteht auch aus der Dinatriumverb. des Trichlormethyl-2-propanetetracarbonsäureesters-1,1,3,3 mit Brom.

IV. Phenyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2 (bearbeitet von J. Sielisch). Aus Natriummalonester u. Benzylidenmalonester wurde β -*Phenylpropanetetracarbonsäureester* dargestellt. Dickfl., gelbes Öl. Kp_{11} . 224–228° ohne Zers. Behandelt man 17 g dieses Esters mit 6,7 g Brom, so entsteht α -*Brom- β -phenylpropanetetracarbonsäureester*, $C_{21}H_{27}O_8Br = (COOR)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(COOR)_2$, der nicht rein erhalten werden konnte, der aber beim Stehen mit methylalkoh. NH_3 *Phenyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2*, $C_{21}H_{25}O_8$ (VI.), lieferte. Fl. Kp_{11} .



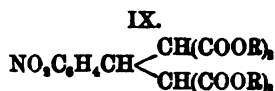
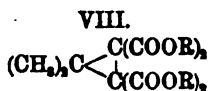
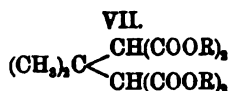
228°. Liefert bei der Verseifung die schon bekannte *Phenyl-3-cyclopropanedicarbonsäure-1,2* vom F. 175°. Die Dinatriumverb. des β -Phenylpropanetetracarbonsäureesters wird durch W. zum größten Teil in Malonester und Benzylidenmalonester gespalten. Bei den Verss., die ebengenannte Dinatriumverb. zu alkylieren, trat ebenfalls Zerfall ein.

V. Dimethyl-1,3,3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2 (bearbeitet von A. Kempe und J. Sielisch). *Isopropylmalonester* wurde aus 3,6 g Na

in ca. 80 g A., 25 g Malonester und 12,5 g Isopropylchlorid durch 10-stündiges Erhitzen auf 100° unter Druck dargestellt. Kp. 208—214°. 10 g dieses Esters lieferten mit 8 g Brom α -Bromisopropylmalonester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CBr}(\text{COOR})_2$. Farblose Fl. Kp.₁₅ 119—123°. Kp. 215—230°. Erhitzt man diesen Ester 2 Tage lang mit Diäthylanilin auf 170—175°, so entsteht Dimethylacrylsäureester (Kp. 151°), Malonester und in schlechter Ausbeute der gesuchte *Isopropylidenmalonester*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{COOR})_2$. Derselbe wurde daher nach dem bekannten Verf. aus Aceton u. Malonester (MEYENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 785) gewonnen. Kp.₁₁ 110 bis 112°. Aus Isopropylidenmalonester und Natriummalonester in absol. Ä. wurde durch 3-tägiges Erhitzen auf 60—70° unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 45—55 cm *Isopropylidendimalonester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (VII.), erhalten. Kp.₁₁ 190—195°. Liefert bei der Verseifung β,β -Dimethylglutarsäure. 4,3 g Isopropylidendimalonester lieferten mit 1,9 g Brom α -Brom- β,β -dimethylpropanetetracarbonsäureester, der nicht rein erhalten wurde, der aber mit methylalkoh. NH_3 *Dimethyl-3,3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (Dicarboxylcaronsäureester), $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (VIII.), lieferte. Hellgelbes Öl. Kp.₁₀ 188—190°. Bei der Verseifung ergab dieser Ester die beiden stereoisomeren *Dimethyl-3,3-cyclopropanedicarbonsäuren-1,1* (Caronsäuren). Bei dem Versuch, den ringförmigen Ester aus Dinatriumisopropylidendimalonester mit Brom zu erhalten, konnte nur *Äthantetracarbonester*, $(\text{COOR})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{COOR})_2$, isoliert werden. Die genannte Dinatriumverb. zerfällt schon mit k. W. in Malonester und Isopropylidenmalonester. Die gleiche Zers. fand auch bei den Alkylierungsverss. statt.

Versuch der Polymerisation des Dimethylacrylsäureesters (bearbeitet von J. Sielisch). Es zeigte sich, daß der genannte Ester bedeutend schwieriger polymerisiert, als Acrylsäureester oder Crotonsäureester. Methylmalonester ergab mit NH_3 Hexamethylentetramin und Malonamid.

Anhang. Nitrophenylpropanetetracarbonsäureester (bearbeitet von A. Kempe). *m*-Nitrobensylidenmalonester, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{COOR})_2$, wurde am besten aus 25 g *m*-Nitrobenzaldehyd, 26,5 g Malonester und 30 Tropfen Piperidin bei 80° erhalten. Rhombische Tafeln aus A. F. 73°. 30 g dieses Esters ergaben mit der berechneten Menge Natriummalonester in Ä. *m*-Nitrobensylidendimalonester (IX.), der nicht rein erhalten wurde. (In ganz analoger Weise wurde *p*-Nitro-



bensylidendimalonester dargestellt.) Bei der Verseifung mit alkoh. KOH lieferte der *m*-Nitroester *m*-Nitrobensylidendimalonsäure. Gelbrote, amorphe M., die sich nicht umkristallisieren ließ; all. in W. Ag-Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\cdot\text{N}\cdot\text{Ag}$. Beim Erhitzen der S. oder bei der Verseifung des Esters mit konz. HCl entsteht β -*m*-Nitrophenylglutarsäure, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2$. Fast weiße Nadeln aus verd. A. F. 203°. Die Dinatriumverb. des *m*-Nitrobensylidendimalonesters lieferte mit Brom keine ringförmigen Prodd. Aus dem Ester (7,5 g) wurde mit Brom (5,29 g) anscheinend ein Monobromprod. erhalten, das aber nicht gereinigt werden konnte und auch keine ringförmigen Prodd. lieferte. Bei der Behandlung des *m*-Nitroesters entsteht anscheinend eine Aoxyverb., die nicht rein erhalten werden konnte. Die Reduktion mit Aluminiumamalgam lieferte den *m*-Aminobensylidendimalonester, der ebenfalls nicht rein zu erhalten war, der aber bei der Verseifung mit Salzsäure β -*m*-Aminophenylglutarsäure ergab. Dieselbe S., $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2$, entsteht auch durch Reduktion von 6 g Nitrophenylglutarsäure mit 16,03 g SnCl_2 und 25 cem konz. HCl Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\cdot\text{NCl}$. Krystallwarzen aus W. F. 100—101°. Das

Chlorhydrat liefert beim Diazotieren und Verkothen β -m-Oxyphenylglutarsäure, $C_{11}H_{13}O_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, die nicht rein erhalten wurde. Krystalle vom F. 112°. Ganz analog wurde auch β -p-Oxyphenylglutarsäure dargestellt. Krystalle aus Ä. + PAa. F. 154–155°. Durch Diazotieren der β -m-Aminophenylglutarsäure und Kuppeln mit β -Naphthol wurde 2-Naphthol-1-asophenol-3- β -glutarsäure, $C_{21}H_{19}O_5N_2$, erhalten. Rotes Pulver aus A. F. 208°. Ba-Salz, rot, unl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 433–516. 31/5. [März.] Göttingen.) POSNER.

G. Körner und A. Contardi, *Die vier Dinitroderivate des o-Dibrombensols*. (Vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 580; C. 1907. I. 542.) Dinitrodibrombrenzol, $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$, F. 115°. B. nach SCHIFF (Monatshefte f. Chemie 11. 336). Durch langsames Verdampfen der CS_2 -Lsg. trimetrische (ARTINI) Krystalle. a : b : c = 0,7085 : 1 : 0,4961. Beobachtete Formen: [100] [010] [001] [210] [102] [021] [111] [211]. Das Isomere $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$, F. 71° (vgl. SCHIFF, l. c.) bildet monokline (ARTINI) Krystalle. a : b : c = 0,8708 : 1 : 0,5683. $\beta = 89^\circ 32'$. Beobachtete Formen: [100] [010] [001] [110] [101] [201] [011] $\bar{1}$ 11 [111] [121]. — Das Nitrodibrombrenzol, $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_1$, F. 85,2°, liefert beim Nitrieren mit einem Schwefelsäuresalpetersäuregemisch alle 3 theoretisch möglichen Dinitrodibrombenzole. 75 g des Nitrodibrombensols werden in 250 g einer Mischung gleicher Mengen HNO_3 , D. 1,54, und H_2SO_4 , D. 1,8, 2 Tage auf dem Wasserbade erhitzt und dann in k. W. gegossen. Das sich beim Abkühlen abscheidende Bk.-Prod. (Ausbeute 25 g) bildet, aus CS_2 oder Essigsäureester umkrystallisiert, monokline (ARTINI), grünliche Krystalle, $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$, F. 108–109°. a : b : c = 0,5717 : 1 : 0,6912, $\beta = 63^\circ 41'$. Beobachtete Formen: [100] [010] [001] [110] $\bar{1}$ 02 [011] $\bar{1}$ 11. In dem Mutterlaugen hinterblieb nach Verjagen des CS_2 ein erstarrendes Öl, das mit wenig A. bei 60–70° behandelt wurde. Das darin wl. Isomere, $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$, (aus CS_2) fast weiße, glänzende, monokline (ARTINI) Krystalle, schm. bei 156,4°. a : b : c = 1,7263 : 1 : 1,4846. Beobachtete Formen: [100] [110] [101] $\bar{1}$ 01. In den alkoh. Mutterlaugen fanden sich noch Krystalle des Dinitrodibrombensols, $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$, F. 71° (s. o.). Da das oben beschriebene Dinitrodibrombrenzol, F. 109°, beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 100° vollständig in das von den Vffn. früher (l. c.) beschriebene Nitrodibromamin, $C_6H_2(Br)_2(NO_2)(NH_2)$, F. 149°, übergeht, so kommt ihm die Konstitution $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$ und seinem Isomeren, F. 156°, daher die Formel $C_6H_2(Br)_2(NO_2)_2$ zu. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 843 bis 846. 19/5.) ROTHE-Cöthen.

Julius Berend Cohen u. Henry James Hodsman, *Der Einfluß der Kernsubstitution auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette. III. Oxydation der Nitro- und Chlornitroderivate des Toluols*. Die Oxydation der untersuchten Verbb. mit verd. HNO_3 erfolgt in der früher beschriebenen Weise (Journ. Chem. Soc. London 85. 1622; C. 1905. I. 438). Hierbei wurde gefunden, daß die o-Nitroverbb. am langsamsten, die p-Nitroverbb. am schnellsten oxydiert werden; die m-Verbb. stehen in der Mitte. Eine besondere Stellung in der Gruppe der zehn Chlornitrotoluole nimmt das 4-Chlor-2-nitrotoluol ein, da die Menge der gebildeten S. mit zunehmender Länge der Versuchsdauer abzunehmen scheint. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß die entstehenden o-Nitrosäuren, besonders aber die 4-Chlorverbb. leicht weiter oxydiert werden. Ein Maß für die zweite Oxydation ist in der Menge der gebildeten HCl gegeben. Ein Vergleich der vier Chlornitrotoluole nach den in gleichen Zeiten gebildeten HCl-Mengen läßt vermuten, daß die Oxydierbarkeit des Kernes und der Seitenkette in engem Zusammenhang miteinander stehen. Von den früher untersuchten Dihalogenderivaten des Toluols unterscheiden sich die

Chlornitroverb. insofern, als bei jenen die m-Stellung eines Halogens die Oxydation am meisten verzögert.

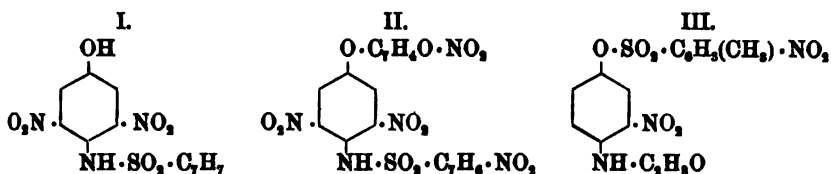
Für diese Unters. wurde das *3-Chlor-2-nitrotoluol* unter Mitwirkung von H. G. Bennett aus 2,6-Dinitrotoluol neu dargestellt, das zunächst in bekannter Weise in Nitroacetylverbb. übergeführt wurde. 30 g desselben werden in 30 ccm h. Eg. gel. und so lange ohne Abkühlung mit Cl behandelt, bis die Gewichtszunahme dem Eintritt eines Cl entspricht. Beim Abkühlen in einer Kältemischung und weiter durch Zusatz von W. erhält man die Verb. $C_6H_4O_2N_2Cl$, Krystalle aus W., F. 150—152°. Aus dieser entfernt man die Acetylgruppe durch Erhitzen mit HCl und die NH_2 -Gruppe durch Diazotieren in A.; das Prod., auf Ton gereinigt, hat F. 22—23°. Der Konstitutionsbeweis wird durch Ersetzung der NH_2 -Gruppe des Chlornitrotoluidins durch Cl und Darst. des 2,5-Dichlordinitrotoluols, F. 101° (vgl. COHEN, DAKIN, Journ. Chem. Soc. London 79. 1111; C. 1901. II. 807) geführt. Läßt man die Chlorierung zu lange dauern, so erhält man die Verb. $C_6H_3O_2N_2Cl_2$, Krystalle aus A., F. 195—197°, in welcher die beiden Cl wahrscheinlich in 2 und 5 stehen. — Die Darst. des *5-Chlor-2-nitrotoluols* nach NOELTING u. STOCKLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 564) wurde etwas modifiziert. 2 Tle. m-Acetylverbb. werden in 2 Tln. Eg. und 8 Tln. H_2SO_4 gel. und bei 5—10° mit 1 Tl. rauchender HNO_3 langsam versetzt; das Prod. wird in W. gegossen, der Nd. zur Abspaltung des Acetyls mit 50 Vol.-%ig. H_2SO_4 bis zur völligen Lsg. erwärmt u. nach dem Neutralisieren mit Na_2CO_3 das 4-Nitro-m-toluidin mit Wasserdampf abgetrieben; 2-Nitro-m-toluidin, Krystalle aus A., F. 135—138°, bleibt zurück und wird in 5-Chlor-2-nitrotoluol übergeführt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 152. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 970—77. Juni. Leeds. Univ.) FRANZ

Frédéric Reverdin, *Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols*. (Mit Fritz Dinner.) Der Vf. hat in seine Unters. über die Nitrierung von Derivaten des p-Aminophenols (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3793; C. 1907. I. 104) fortgesetzt. — Das aus N-Toluolsulfonylaminophenol und Acetanhydrid erhaltene *1-O-Acetyl-4-N-toluolsulfonylaminophenol*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5O$, krystallisiert aus Essigsäure u. verd. A. in schwach rosa gefärbten Blättchen vom F. 138—139°; ll. in A. und Eg.; wird durch w. Na_2CO_3 , k. NaOH oder konz. H_2SO_4 verseift. — Das aus N-Toluolsulfonylaminophenol und Benzoylchlorid dargestellte *1-O-Benzoyl-4-N-toluolsulfonylaminophenol*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_7H_5O$, scheidet sich aus verd. Essigsäure in Nadeln vom F. 170° aus; l. in A., Eg., h. Bzl., wl. in Lg.; wird von w. NaOH verseift. — Das von BAMBERGER und RISING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 237; C. 1901. I. 623) dargestellte *1-O-Toluolsulfonyl-4-N-acetylaminophenol*, $C_6H_4O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$, wird aus p-Toluolsulfochlorid u. N-Acetyl-4-aminophenol erhalten. — Das aus p-Toluolsulfochlorid und Benzoyl-p-aminophenol gewonnene *1-O-Toluolsulfonyl-4-N-benzoylaminophenol*, $C_6H_4O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_5$, krystallisiert aus Eg. in Nadeln vom F. 218°; swl. in h. A., ll. in w. Eg.; wl. in Lg. und Bzl.

Bei der Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-toluolsulfonylaminophenols mittels HNO_3 vom D. 1,52 bei 0° bis —10° entsteht unter Verseifung an der OH-Gruppe das *Dinitrotoluolsulfonylaminophenol* (I.); Nadeln aus A., F. 157—158°; ll. in h. A., l. in Essigsäure, wl. in Bzl. und Lg.; liefert mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade das 4-Amino-3,5-dinitrophenol-(I). — N-4-Toluolsulfonylaminophenol wird bei der Nitrierung unter gleichen Bedingungen zers. — Das Gleiche ist der Fall bei Einw. von HNO_3 (D. 1,4) + konz. H_2SO_4 auf obiges 1-O-Acetylphenol. — Nitriert man die Acetylverb. in Acetanhydrid durch das Nitriergemisch, so entsteht neben dem 3,5-Dinitro-4-aminophenol-(I), $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2) \cdot OH$, u. 3-Nitro-4-aminophenol-(I), $C_6H_4(NO_2)(NH_2)(OH)$, eine nicht nitrierte Verb., die aus A. in Nadeln

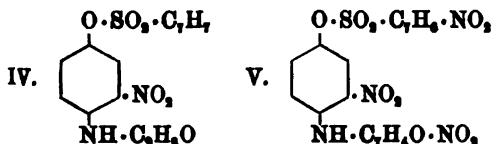
vom F. 145—146° krystallisiert. — Bei der Nitrierung des 1-O-Benzoyl-4-N-toluolsulfonylaminophenols mittels HNO_3 allein wird das *Tetranitroderivat* II. erhalten; gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 189—190°; wl. in Bzl., l. in Aceton, Toluol, h. Essigsäure; gibt beim Verseifen mit konz. H_2SO_4 3,5-Dinitro-4-aminophenol(I). — Vers., das O-Benzoylphenol auf andere Weise zu nitrieren, führten zu keinem günstigen Resultate.

Aus dem 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-acetylaminophenol wird durch HNO_3 allein oder HNO_3 (D. 1,4) + konz. H_2SO_4 die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ (III.) erhalten;



goldgelbe Blättchen aus A., F. 146°; all. in h. A., l. in Essigsäure u. Bzl., unl. in Lg., unl. in k. Na_2CO_3 -Lsg.; l. in w. NaOH mit violetter Farbe; gibt bei der Verseifung 3-Nitro-4-aminophenol(I) und Nitrotoluol-p-sulfosäure; wird durch konz. HNO_3 nur schwer weiter nitriert. — Bei der Nitrierung der Toluolsulfonylverb. in Essigsäureanhydrid mittels des Nitriergemisches wird neben geringen Mengen einer Dinitroverb. die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ (IV.) erhalten; gelbe Blättchen aus A., F. 134°; unl. in k. Na_2CO_3 -Lsg.; l. in w. verd. NaOH; gibt bei der Verseifung Nitroaminophenol. — Die Verwendung von HNO_3 (D. 1,52) an Stelle einer S. vom D. 1,4 führt zu dem gleichen Resultat. — Steigt bei der Nitrierung mittels des Säuregemisches die Temperatur auf 20°, so bilden sich größere Mengen des Dinitroprod. — Bei der Nitrierung mittels Acetylnitrat in Acetanhydrid bei 5—10° wird nur die Mononitroverb. vom F. 134° erhalten.

Bei der Nitrierung des 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-benzoylaminophenols mittels HNO_3 (D. 1,52) entsteht die Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$, die bei der Verseifung mit H_2SO_4 3-Nitro-4-aminophenol(I), Nitrotoluolsulfosäure und m-Nitrobenzoesäure liefert u. demnach die Zus. V. hat; Krystalle aus Essigsäure, schmilzt zwischen 145 und 150°; wl. in A. und Lg., l. in Aceton und Toluol; l. in w. NaOH mit roter Farbe. In sehr geringer Menge entsteht auch ein im Phenolkern zweifach



nitriertes Prod. — Die Nitrierung mit H_2SO_4 + HNO_3 lieferte dasselbe Ergebnis, die mit HNO_3 + Acetanhydrid gab schlechte Ausbeuten. Mittels Acetylnitrat in Acetanhydrid entsteht ein Gemisch von Prodd., die im Phenolkern einfach u. zweifach nitriert sind. — Aus der obigen Trinitroverb. vom F. 145—150° wird durch HNO_3 bei 25° eine im Phenolkern zweifach nitrierte Verb. erhalten. — 3-Nitro-4-aminophenol(I) gibt mit verd. NaOH eine auch in der Wärme beständige violettrote Färbung, 3,5-Dinitro-4-aminophenol(I) eine besonders in der Wärme unbeständige Penséefärbung. Die Färbungen wurden zum Nachweis der genannten Verbb. unter den Verseifungsprodd. der ursprünglichen Nitrierungsprodd. angewandt und ermöglichten den Beweis für die Stellung der in den Phenolkern eingetretenen Nitrogruppen.

Anhang. Aus dem Diazoderivat der 2,5-Dinitro-4-aminophenoxyessigsäure(I) haben REVERDIN und BUCKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2679; C. 1906. II. 1187) durch KJ zwei Jodderivate vom F. 114—115°, bezw. 201—202° erhalten, deren Zus.

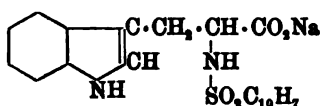
sich damals nicht feststellen ließ. Die niedrig schm. Verb. ist jetzt als das *2,5-Dinitro-4-jodphenol-(I)*, $C_6H_2J(NO_2)_2(OH)$, und die hochschm. als die *2,5-Dinitro-4-jodphenoxylessigsäure-(I)*, $C_6H_2O_2N_2J \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erkannt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2848—57. 22/6. [31/5.]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 624—33. 20/6. Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

G. Ortoleva, *Über eine neue Verbindung, die man bei Einwirkung von Jod auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlösung erhält*. Den früheren Mitteilungen (Gaz. chim. ital. 33. II. 51; 36. I. 473; C. 1903. II. 1056; 1906. II. 788) ist zuzufügen: Die Formel $C_{18}H_{18}N_2J$ ist, wie schon mitgeteilt, durch die Formel $C_{18}H_{18}N_2HJ$ zu ersetzen und ebenso die früher beschriebenen Salze zu formulieren als: $(C_{18}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ und $C_{18}H_{18}N_2HJ \cdot 3HgCl_2 + H_2O$. Mit w. HNO_3 liefert die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2HJ$ das Nitrat $C_{18}H_{18}N_2 \cdot HNO_3$, weiße Nadeln, F. 214—215°, das, in konz. HCl gel., mit $PtCl_4$ das Pt-Salz $(C_{18}H_{18}N_2HCl)_2PtCl_4$, F. 238—239°, gibt, das auch aus dem direkt erhältlichen Additionsprod. $C_{18}H_{18}N_2HJPtCl_4$ beim Kochen mit W. entsteht. Mit überschüssigem Br in Eg. liefert das in demselben Lösungsmittel gel. Nitrat das Perbromid $C_{18}H_{18}N_2HBrBr_2$, rote Nadeln, F. 161—162°, aus A. umkrystallisiert, F. 147—148°, wl. in W., darin in der Wärme sich zers. Pikrat, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus der sd., wss. Lsg. des Jodhydrats durch Pikrinsäure in wss. Lsg. Gelbe Schuppen (aus W. + A.), F. 185—187°.

Zur Darst. der Verb. $C_{18}H_{18}N_2$ werden zu 9 g $KMnO_4$ in 500 ccm W. 3 g der gepulverten Verb. $C_{18}H_{18}N_2 \cdot HJ$ gefügt und erhitzt (Ausbeute 1,5 g). Aus Ben. Krystalle, F. 76—78°, bezw. 80—82° (wobei geringe Mengen einer Substanz, F. 155 bis 160°, ungel. bleiben), ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Eg., wl. in sd. W., l. in w., konz. H_2SO_4 , daraus durch W. unverändert ausfällbar, l. in w., konz. HNO_3 , daraus sich in Nadeln, F. 64°, abscheidend. Die absolut-alkoh. Lsg. zeigt nach Behandlung mit Na, verd. mit W. und mit HCl angesäuert, mit einem Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung eine blaugrüne Färbung, nicht die rote der Pyrazole. Salze: $C_{18}H_{18}N_2HCl$, weiße Nadeln, F. 181—182°, mit sd. W. sich zers. $C_{18}H_{18}N_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 2H_2O$, weiße M., F. schwankend 198—200°, 185°, bezw. 145—148°, mit sd. W. sich zers. $(C_{18}H_{18}N_2HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, rötliches Pulver, wl. in k. W., mit sd. sich zers. und bei 180—200° in das gelbe Salz $(C_{18}H_{18}N_2)_2PtCl_4$ übergehend. — Pikrat, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Krystalle (aus A. + Ä.), F. 160—161°, l. in sd. W. — Jodäthylverb. $C_{18}H_{18}N_2 \cdot C_2H_5J$. B. bei etwa 12-stdg. Erhitzen der Base $C_{18}H_{18}N_2$ in überschüssigem Jodäthyl im Einschmelzrohr im Salzbad. Weiße Nadelchen, F. 189 bis 190°. — Benzoylprod., $C_{18}H_{18}N_2(C_6H_5COCl)_2$, B. aus der äth. Lsg. der Base durch überschüssiges C_6H_5COCl in Ä. Lange, weiße Nadeln (aus Chlf.-Lsg. durch Bzl.), F. 183—186°. — Acetylprod., $C_{18}H_{18}N_2CH_3COCl$. B. aus den äth. Legg. der Komponenten. Weiße Krystalle, F. 183—185°. — Bei der Oxydation von 8 g $C_{18}H_{18}N_2HJ$ in saurer Lsg. (50 ccm 50%ig. H_2SO_4) mit 1400 ccm 4%ig. $KMnO_4$ entsteht die Verb. $C_{18}H_{10}O_8N_2$ (1 g) (aus Chlf. durch Bsn.) Krystalle, F. 114—115°, bezw. 104—105° neben einer Verb., F. 135—138°, bezw. 143—145°. Pt-Salz, dunkelgelb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 874—84. 19/5. [Mai.] Mailand. K. Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

Emil Abderhalden u. Martin Kempe, *Beitrag zur Kenntnis des Tryptophans und einiger seiner Derivate*. Die Vff. haben aus Tryptophan eine Anzahl von Derivaten dargestellt. Zur Darst. des Tryptophans empfehlen sie, bei der Aufarbeitung der Verdauungsprodd. des Caseins nach HOPKINS u. COLE (Journ. of Physiol. 27. 418) die schließlich aus dem zerlegten Quecksilbersulfatnd. erhaltene Lsg. dem Tryptophan nicht unter Zusatz von A. auf dem Wasserbad einsudampfen, sondern unter vermindertem Druck bei etwa 40° einzunugen. Tryptophan färbt sich von

260° (korr.) an leicht gelb und hat F. gegen 289° (korr.); es dreht im Gegensatz zu den bisherigen Angaben rechts; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = +6,12 u. +6,06°; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH = +5,7 u. +6,3°; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = +1,31°; gibt beim Kochen mit Zuckerarten u. rauch. HCl eine violette Färbung (vgl. COLE, Journ. of Physiol. 30. 311; C 1904. I. 383), welche der bei der sog. *Liebermannschen Rk. der Eiweißkörper* auftretenden Färbung ähnlich ist (möglicherweise beruht die LIEBERMANNsche Rk. auf einer ähnlichen Ursache, d. h. weist sie auf das Vorhandensein von Tryptophan u. Zucker hin); ausgeprägte Violettfärbung geben nur Lävulose, Saccharose u. Raffinose, undeutliche Violettfärbung geben Glucose, Galaktose u. Mannose, Arabinose u. Xylose verursachen schmutzigbraune Färbung. d-Tryptophan gibt in verd. wss. Leg. beim Kochen mit HNO₃ Gelbfärbung, beim Kochen mit dem MILLONschen Reagens Braunrotfärbung. — Kupfersalz, (C₁₁H₁₁O₂N₂)₂Cu; graublaues Pulver, wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in k. verd. Mineralsäuren. — *Methyl-ester*, C₁₁H₁₁O₂N₂; aus Tryptophan, Methylalkohol und HCl-Gas; man zers. das mit Ä. überschichtete Chlorhydrat mittels NaOH. An einem Ende rechtwinklig abgeschnittene, am anderen Ende zugespitzte Tafeln (aus Ä.), F. 89,5° (korr.), ll. in Methylalkohol, l. in Essigester und Ä., swl. in PAc. — C₁₁H₁₁O₂N₂·HCl; mkr., zu büschelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln (aus Methylalkohol + Essigester), F. gegen 214° unter Zers.; ll. in A. und W., wl. in Essigester u. Ä. — *Phenylisocyanat-d-tryptophan*, C₁₈H₁₇O₂N₃; aus Tryptophan in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH u. Phenylisocyanat. Nadeln (aus Methylalkohol + W.); F. 166° (korr.), ll. in A., Essigester und Aceton, wl. in k. W., färbt sich im zerstreuten Tageslicht rosa, im direkten Sonnenlicht rot; beim Krystallisieren im hellen Tageslicht fällt der F. auf 132° und steigt bei nochmaligem Krystallisieren unter Lichtabschluß wieder auf 166°. — *β-Naphthalinsulfo-d-tryptophannatrium*, C₂₁H₁₇O₄N₂SNa (vergl. nebenstehende Formel); aus Tryptophan in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und äth. *β-Naphthalinsulfochlorid*. Mkr. Nadeln (aus h. W.), F. 304° (korr.), eignet sich vielleicht zur Isolierung des Tryptophans. — *Salzsaures d-Tryptophanchlorid*, C₁₁H₁₁ON₂Cl₂; aus Tryptophan, Acetylchlorid u. PCl₅. Lockere M., färbt sich bei 172°, sintert bei 208°, F. 228° (korr.) unter Gasentw. u. Zers.; l. in W. unter Erwärmung zu salzsaurem Tryptophan, l. in Methylalkohol zum Methylesterechlorhydrat.



saures d-Tryptophanchlorid, C₁₁H₁₁ON₂Cl₂; aus Tryptophan, Acetylchlorid u. PCl₅. Lockere M., färbt sich bei 172°, sintert bei 208°, F. 228° (korr.) unter Gasentw. u. Zers.; l. in W. unter Erwärmung zu salzsaurem Tryptophan, l. in Methylalkohol zum Methylesterechlorhydrat.

Dauerte die *Verdauung des Caseins* lange, und erfolgte die Verarbeitung sehr langsam, so konnten die Vff. bei der Darst. des Tryptophans bei dem Einengen unter vermindertem Druck ein Nebenprod. von der Zus. C₁₁H₁₁O₂N₂ eines *Oxytryptophans* (?) isolieren. Dieses bildet büschelförmig vereinigte Nadeln (aus h. W.), färbt sich gegen 276° (korr.) gelb, F. 293° (korr.), schwerer l. als Tryptophan; entwickelt beim Erhitzen Indol- oder Skatolgeruch; gibt beim Erhitzen mit kons. HBr einen violetten Farbstoff. Hat man mit kons. HCl erhitzt u. erhitzt den beim Eindampfen bleibenden Rückstand nun für sich oder mit NaOH, so ist kein Indol- oder Skatolgeruch mehr, wohl aber ein Chinolingeruch zu bemerken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 207—18. 20/6. [25/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Emil Fischer und Paul Blank, *Synthese von Polypeptiden XIX. Derivate des Phenylalanins*. (XVIII. s. S. 40.) Die Vff. haben mit Hilfe der α -Bromhydrozimtsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3062; C. 1904. II. 1207) die Kombination des Phenylalanins mit Glykokoll, Alanin und Leucin dargestellt. Alle Prodd. sind optisch-inaktiv, weil sie ausschließlich aus racemischem Rohmaterial bereitet wurden. Von Phenylalanylleucin erhielten die Vff. die beiden stereoisomeren Racemformen, die wie üblich in A und B unterschieden wurden.

Experimenteller Teil. Ausführlicheres siehe Original. — *β-Phenyl-α-brom-*

Fällen auch ganz. Bei Kuppelung der Bromisovaleriansäure mit inaktivem Alanin wurden, der Theorie entsprechend, zwei Racemkörper gewonnen, von denen die Vff. den schwerer löslichen als A, den anderen als B bezeichnen. A glauben die Vff. rein gehabt zu haben, von B ist das nicht so sicher. Auch das bei höherer Temperatur dargestellte Valylalaninanhydrid u. inaktives Valylanhydrid sind vielleicht Gemische zweier Isomeren.

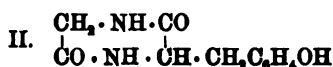
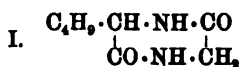
Experimenteller Teil. Inaktive α -Bromisovaleriansäure; zur Reinigung löst man in dem halben Volumen w. PAe. und läßt durch Abkühlung in einer Eiskochsalzmischung krystallisieren. — Chlorid, aus der S. und Thionylchlorid bei 20 bis 60°. Wasserhelle, leicht bewegliche Fl. von starkem, die Schleimhäute reizendem Geruch, Kp_{15} 59°, krystallisiert in fl. Luft; gibt mit Glykokoll in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH α -Bromisovalerylglycin, $C_6H_{11}O_5NBr$ (238) = $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2CO_2H$; große, glänzende Prismen (aus 10 Tln. h. W.), sintert bei 136°, F. 139—141° (korr.) unter Gasentw. zu einer rotbraunen Fl.; sl. in h. W., ll. in A., Essigester u. Aceton, l. in Chlf. und Bsl., unl. in PAe., gibt mit wss. NH_3 bei 100° *dl*-Valylglycin, $C_6H_{11}O_5N$ (174) = $(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO_2H$; farblose, fast geschmacklose Prismen (aus W. + A.), F. 245° (korr. 251°) unter Zers. u. Braunfärbung und Übergang in das Anhydrid; l. in 2—3 Tln. W., fast unl. in absol. A., Aceton, Bsl. und Ä., reagiert schwach sauer gegen Lackmus. — Cu-Salz; kleine, sechsseitige Prismen (aus A.). — Als Nebenprod. entsteht wahrscheinlich eine Glycinverb. der Dimethylacrylsäure. — Valylglycinanhydrid, $C_6H_{11}O_5N$ (156) = $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$;

lange, dünne Prismen (aus A.), F. 246° (korr. 252°); sl. in h. W., A. und Methylalkohol, wl. in Essigester, Bsl. und Aceton, swl. in Chlf. u. Ä.; wird von k. verd. HCl und verd. Alkalien nicht mehr gelöst als von W.

α -Bromisovalerylalanin, $C_6H_{11}O_5NBr$ (252); aus α -Bromisovalerychlorid und *dl*-Alanin. Aus sd. W. krystallisiert zuerst Verb. A aus; farblose, flache Nadeln (aus h. W.), F. 165—168° (korr.) unter Zers.; unl. in PAe., wl. in Bsl., l. in A., Ä., Aceton, Essigester u. Chlf. In der Mutterlauge von A ist Verb. B; kleine, meist büschelförmig verwachsene Prismen (aus W.), F. 129—132° (korr.) unter Zers.; l. in etwa 12 Tln. h. W., entsteht in größerer Menge, wenn die Kuppelung ohne Kühlung a. bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. — Valylalanin A, $C_6H_{11}O_5N$ (188); aus dem Bromkörper mit der fünffachen Menge von NH_3 (25%ig.) bei 100°. Mkr., rhombenähnliche, fast geschmacklose Blättchen (aus h. W. + A.), zers. sich gegen 240° (korr. 246°) unter Gasentw. und geht dabei zum Teil in das Anhydrid über; l. in 7—8 Tln. k. W., fast unl. in absol. A., Aceton, Ä., Bsl., reagiert schwach sauer gegen Lackmus. — Cu-Salz, blaue, briefcouvertähnliche Prismen. — Valylalaninanhydrid, $C_6H_{11}O_5N$ (170); farblose, lockere, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus h. A.), F. 240° (korr. 246°); l. in W., A., Methylalkohol u. Essigester, wl. in Aceton, Bsl. u. Chlf., unl. in Ä. u. PAe. — Inaktives Valinanhydrid, $C_{10}H_{19}O_5N$ (198); entsteht beim Schmelzen von racem. Valin; farblose Nadelchen (aus h. A.), F. 303° (korr.); wl. in W., l. in A., swl. in Ä., indifferent gegen SS. u. Alkalien. (LIEBIGS Ann. 354. 12—20. 12/6. [16/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Emil Fischer u. Walter Schrauth, *Aufspaltung von Diketopiperasinen und Dipeptide des Tyrosins*. Wie beim Leucinanhydrid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 559; C. 1906. I. 1263) wird auch beim Valinanhydrid die Aufspaltung gegenüber dem Glycinanhydrid durch die Anwesenheit von Alkyl verlangsamt. Von gemischten Diketopiperasinen untersuchten die Vff. den Vorgang am genauesten bei dem *dl*-Leucylglycinanhydrid (I.). Der Erwartung gemäß entsteht bei der Aufspaltung mit Alkali als Hauptprod. Leucylglycin, $C_6H_9CH(NH_2)CO \cdot NH_2CH_2CO_2H$, daneben das isomere Glycylleucin. Ihr Mengenverhältnis betrug etwa 2:1. Beim inaktiven

Leucylalaninanhydrid, das wahrscheinlich ein Gemisch aus zwei stereoisomeren, sehr ähnlichen Racemkörpern vorstellt, war das Resultat ähnlich, die Mengenverhältnisse von Leucylalanin u. Alanyleucin aber etwas anders. Wird Glycyl-l-tyrosinanhydrid (II.) durch 12 stdg. Behandlung mit verd. Alkali bei 35° aufgespalten, so entsteht



als Hauptprod. ein Dipeptid, das die Vff. für l-Tyrosylglycin, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, halten, als Nebenprod. ein Isomeres, das wahrscheinlich mit dem schon bekannten Glycyl-l-tyrosin identisch ist. Auf ähnliche Art gelingt es, aus dem Tyrosinanhydrid ein II. Prod. zu gewinnen, das höchstwahrscheinlich Tyrosyl-tyrosin ist. Tyrosinanhydrid läßt sich leichter als aus dem Äthylester aus dem Methyl-ester darstellen; die Vff. konnten sowohl die optisch-aktive wie auch die racemische Form des Anhydrids gewinnen.

Experimenteller Teil. Ausführliches siehe Original. — *Glycylleucinkupfersulfat* hat die Zus. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{CuSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (374,93). — *Leucinanhydrid* (*Leucinimid*) und *Valinanhydrid* sind sowohl gegen wss. als auch gegen alkoh. Alkali sehr beständig. — *Glycyl-l-tyrosinanhydrid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$ (220,20) (II.); aus Chloracetyl-tyrosinäthylester u. bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 im Eisschrank. Oft fächerförmig verwachsene Nadeln (aus h. W.), F. gegen 295° unter Zers.; swl. in k. W., l. in 50–60 Tln. h. W., unl. in Ä., wl. in h. A., ll. in b. Eg., Alkalien, l. in 50 Tln. wss. NH_3 ; gibt die MILLONsche Rk.; indifferent gegen verd. wss. Mineralsäuren; $[\alpha]_D^{20}$ in ammoniakal. Lsg. = +125,4°. — *l-Tyrosylglycin*; amorphe, hygroskopische M. — *Salzsaurer Ester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{HCl}$ (302,72), dargestellt mittels A. u. HCl , farblose, oft kugelförmig verwachsene Nadeln (aus A. + Ä.), schmale, lanzettförmig zugespitzte, sehr dünne Platten (aus A.), F. 230–235° (korr.) unter Zers.; sl. in W. u. Methylalkohol, l. in 25–30 Tln. w. A.; $[\alpha]_D^{20}$ = +14,1°, doch ist vielleicht Racemkörper beigemischt. — Der *Ester* läßt sich mit verd. Alkalien bei Bruttemperatur verseifen, gibt stark die MILLONsche Rk. u. wird durch Pankreassaft rasch hydrolysiert. — *Chloroplatinat des l-Tyrosylglycinesters*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{PtCl}_6$ (942,06); mkr., moosähnliche Aggregate von Kryställchen; F. 219–222° (korr. 224–227°) unter starker Zers. u. Schwarzfärbung; wird beim Kochen in saurer Fl. leicht verseift, l. in etwa 80 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur. — *Glycyl-l-tyrosinäthylester*; *HCl-Salz*; mkr., kurze, ziemlich derbe, wetzsteinähnliche Krystalle; der F. lag etwas niedriger als der des isomeren Salzes; ist löslicher in h. A. (1:10), $[\alpha]_D^{20}$ in wss. 10%ig. Lsg. = +15,1°. — *Chloroplatinat*; kleine, mkr., häufig sechseckige, vielfach zu kugeligen Aggregaten verwachsene Platten, löslicher in Wasser als das Chloroplatinat des Isomeren; verhält sich beim Erhitzen und Kochen mit W. wie das Isomere.

l-Tyrosinmethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ (195,17); farblose Prismen (aus Essigester), F. 134 bis 135° (135–136° korr.), swl. in k. W., sl. in h. W., wl. in Ä., ll. in A. u. Essigester, sl. in Methylalkohol; wl. in h. Bzl., l. in Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten; $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol = +25,75° ($\pm 0,2^\circ$). — *Chlorhydrat*; farblose Nadeln. — *l-Tyrosinanhydrid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$ (326,26); aus dem Methyl-ester beim Erhitzen der methylalkoh. Lsg. auf 100° oder ergiebiger bei 110–120°, wobei jedoch ein Teil racemisiert wird. Fast farblose, feine Nadeln, F. 270–273° (korr. 277 bis 280°) unter Braunfärbung u. Zers.; l. in h. NH_3 u. in Eg., swl. in h. W., fast unl. in Ä. und in k. absol. A., ll. in Alkalien, gibt die MILLONsche Rk.; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH = –223,8°. — *Inaktives Tyrosinanhydrid*, ist vielleicht ein Gemisch von den beiden theoretisch möglichen Formen, von Nadeln und ziemlich großen, derben Krystallen; letztere zers. sich gegen 300° (korr.) — *Tyrosyltyrosin*; amorph, all. in

W., zll. in h. A., gibt stark die MILLONsche Rk.; läßt sich mit Methylalkohol und HCl verestern. (LIEBIGS Ann. 354. 21—38. 12/6. [16/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

Emil Fischer und Arthur H. Koelker, *Isomere Leucylleucine und deren Anhydride*. Von Leucylleucinen ist bisher nur eine aktive Form, das l-Leucyl-l-leucin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2893; C. 1906. II. 1400), und eine racemische Form (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1095; 37. 2486; C. 1902. I. 909; 1904. II. 425) bekannt. Die Vff. haben nun die von der Theorie außerdem vorausszusehenden drei aktiven und eine racemische Verb. darstellen können. Sie spalteten rac. Leucin durch die Formylverb. in die optischen Antipoden, bereiteten aus einem der beiden aktiven Leucine mit Br u. NO die aktive Bromisocapronsäure, wobei die WALDENsche Umkehrung eintritt, konnten nun die aktive Bromisocapronsäure nach Belieben mit dem aktiven Leucin verkuppeln und aus der so entstehenden Bromverb. das entsprechende aktive Dipeptid bereiten. Die vier Dipeptide ordnen sich in zwei Paare von optischen Antipoden, welche die Racemkörper vorstellen:



A ist das früher beschriebene inaktive Leucylleucin. Bei der Herst. des inaktiven Bromisocapronylleucins entsteht als Nebenprod. ein Isomeres, das mit NH_3 das zweite racemische Leucylleucin B liefert. Aus d-Leucyl-d-leucin entsteht analog wie beim l-Leucyl-l-leucin über den Ester ein stark aktives Anhydrid, die beiden anderen Dipeptide liefern dasselbe gänzlich inaktive trans-Leucinanhydrid. — Bei der Kombination der inaktiven⁶ Bromisocapronsäure mit l-Leucin entstehen zwei isomere Bromverbb., die keine optischen Antipoden sind.

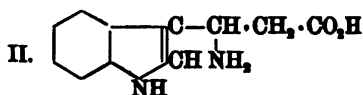
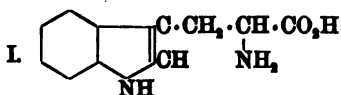
Experimenteller Teil. Zur Herst. der Bromverbb. wandten die Vff. allgemein folgende Methode an: Sie kochten 15,9 g aktiver Formylverb. ($^{10}/_{100}$ Mol.) mit 70 ccm HBr von 20%, eine Stunde unter Rückfluß, dampften dann die Fl. unter 15—20 mm Druck zur Trockene ein, nahmen den Rückstand mit wenig k. W. auf, setzten nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlg. $^{1}/_{10}$ -n. NaOH bis zur schwach alkal. Rk., dann weitere 50 ccm $^{1}/_{10}$ -n. NaOH zu, kühlten mit Eiskochsals, versetzten in kleinen Portionen abwechselnd mit 23,5 g aktivem Bromisocapronylchlorid ($^{11}/_{100}$ Mol.) und 70 ccm $^{1}/_{10}$ -n. NaOH ($^{14}/_{100}$ Mol.) unter Schütteln, bis der Geruch des Säurechlorids verschwunden war, u. übersättigten schließlich mit 28 ccm $^{1}/_{10}$ -n. HCl. — Entstandene Bromisocapronsäure entfernten sie durch Waschen mit PAc. — Zur Umwandlung in die Dipeptide ließen die Vff. die Lsg. der Bromverb. in der fünffachen Menge von wss. NH_3 (25%) 7 Tage bei 25° stehen, verdampften die Lsg. unter geringem Druck, dampften den Rückstand zur Entfernung des W. mehrmals mit A. ein und verarbeiteten ihn weiter. — Zur Umwandlung in Anhydrid suspendierten sie 2 g Dipeptid in 20 ccm trockenem Methylalkohol, sättigten unter mäßiger Kühlung mit HCl-Gas, verdampften wiederholt unter geringem Druck, lösten den Rückstand (salzsauren Dipeptidester) in wenig Methylalkohol, gossen unter guter Kühlung in 20 Vol. Methylalkohol, der bei 0° mit NH_3 gesättigt war, ließen 12 bis 15 Stunden stehen und erhielten den Rest des nicht ausgefallenen Anhydrids durch Verdampfen der Mutterlange.

l- α -Bromisocapronyl-l-leucin, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NBr}$ (308,14), dünne Säulen (aus h. W.), F. 127° (korr. 128°), ll. in A. u. Ä., l. in h. Bzl., swl. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester: — 34,97° ($\pm 0,1^\circ$); $[\alpha]_D^{20}$ in $^{1}/_{10}$ -n. NaOH — 52,40 ($\pm 0,2^\circ$) u. — 53,22° ($\pm 0,1^\circ$); das Drehungsvermögen in alkal. Lsg. verringert sich allmählich wegen Zers. der Substanz. — d-Leucyl-l-leucin, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ (244,2), feine, zu Büscheln vereinigte, trocken hygroscopische Nadeln (aus h. A.), F. 285° (korr.), unter Gelbfärbung und teilweiser Verwandlung in das Anhydrid. Löslichkeit siehe beim optischen Anti-

poden; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = $-87,97^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$). — *trans-Leucinanhydrid*, $C_{11}H_{20}O_2N_2$ (226,2); Krystalle (aus 70–80 Tln. h. A.), F. $287-289^\circ$ (korr.), swl. in W.; sl. in Eg. — *d- α -Bromisocapronyl-d-leucin*; Darst. u. Eigenschaften wie beim Antipoden; $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester = $+34,70^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$); $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = $+52,46^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$) u. $+53,03^\circ$ ($\pm 0,2^\circ$). — *l-Leucyl-d-leucin*; l. in 95 Tln. W. von 25° , in 40 Tln. h. W.; ll. in h. Methylalkohol, l. in A., $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = $+68,95^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$). — *l- α -Bromisocapronyl-d-leucin*; kleine, oktaederähnliche Formen (aus h. W. oder Ä.), $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester = $-15,82^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$). — *d-Leucyl-d-leucin*; l. in 54 Tln. W. von 25° ; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = $+13,16^\circ$ ($\pm 0,2^\circ$). — *d-Leucinanhydrid*; $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. = $+48,67^\circ$ ($\pm 0,3^\circ$) u. $+46,02^\circ$, wahrscheinlich hat auch das l-Leucinanhydrid nicht die Werte $-42,5$ u. $-42,87$, sondern diesen höheren Wert der Drehung. — *Inaktives α -Bromisocapronylleucin B*; ist löslicher in Ä. als A; mkr., lange, dünne, schiefe abgeschnittene, manchmal büschelförmig verwachsene Säulen; F. $115-116^\circ$ (korr.); ll. in A., Aceton, Essigester, l. in $3\frac{1}{2}$ Volumenteilen h. Ä.; Verb. A bildet schiefe, vierseitige Tafeln. — *Inaktives Leucylleucin B*; mkr. Blättchen (aus h. A.), F. $267-268^\circ$ (korr.) unter Zers. und teilweiser Anhydridbildung; ist in W. löslicher als A (l. in 50 Tln.); kleine, meist vierseitige Tafeln (aus h. W. oder Methylalkohol). — HCl-Salz u. Nitrat kristallisieren in kleinen Prismen. — Cu-Salz, krystallinisch. — Ein Gemisch aus gleichen Teilen d-Leucyl-d-leucin und l-Leucyl-l-leucin gibt ein Präparat, das diesem Racemkörper in der Form ähnlich ist. — Aus α -Bromisocapronsäure und l-Leucin entsteht ein Gemisch von d- α -Bromisocapronyl-l-leucin u. l- α -Bromisocapronyl-l-leucin. — Die Vff. geben auch die ziemlich gleichmäßig verlaufende Kurve für die Hydrolyse des d-Leucyl-l-leucins durch 10% ig. HCl an. (LIEBIGS Ann. 354. 39–54. 12/6. [27/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

BLOCH.

Emil Abderhalden u. Martin Kempe, Synthese von Polypeptiden. XX. Derivate des Tryptophans (XIX. vgl. die vorst. Ref.). Von den nach ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1801; 38. 2885; C. 1904. I. 1610; 1905. II. 1256) für das Tryptophan verbleibenden Konstitutionsformeln I und II spricht vieles für I, da hier NH_2 in



α -Stellung zum Carboxyl steht, eine Stellung, wie man sie bei allen bis jetzt als Spaltprodd. der Proteine aufgefundenen Aminosäuren antrifft. Die Vff. haben nach den Methoden EMIL FISCHERS Polypeptide des Tryptophans dargestellt. Die Polypeptide mit dl-Alanin u. dl-Leucin erhielten sie nur im amorphen Zustand, offenbar, weil es ihnen nicht glückte, die in annähernd gleichen Mengen entstandenen isomeren Verbb. voneinander zu trennen. Darauf verwandten sie optisch einheitliche Komponenten. Zur Darstellung des Glycinpeptids wandten sie Tryptophanchlorid (vgl. S. 457) an. — Alle dargestellten Polypeptide geben die Reaktionen des Tryptophans mit Ausnahme der Violettfärbung mit Br-, resp. Cl-Wasser. Diese Rk. kommt nur dem freien Tryptophan zu, sie fehlt auch den Proteinen und wird bei den Peptiden erst positiv, wenn aus ihnen durch Einw. von Pankreassaft Tryptophan freigeworden ist. Man kann diese Rk. dazu verwenden, den Gang der Hydrolyse der Peptide unter der Einw. peptolytischer Fermente zu verfolgen. — Die wss., schwach schwefelsauren Legg. aller dieser Polypeptide geben mit einer wss. Phosphorwolframsäureleg. 1 : 1 einen gelbbraunen, meist amorphen Nd., der sich im überschüssigen Fällungsmittel löst; die Leg. wird hierbei braun. Mit $HgSO_4$ fallen alle diese Polypeptide aus einer 5% igen, schwefelsauren Leg. aus. Nur

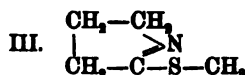
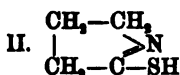
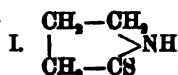
Chlf. geht die Substitution des Pyrrolidons auf Kosten des Perbromids weiter; das dabei gebildete Monobrompyrrolidon bleibt in der Mutterlauge. — *Pyrrolidonperbromid*, $(C_4H_5ON)_2Br_2$; riecht schwach nach Br, macht aus KJ-Lsg. J frei; setzt sich mit Aceton und anderen leicht durch Br substituierbaren Stoffen um nach der Gleichung $(C_4H_5ON)_2Br_2 + R \cdot H = (C_4H_5ON)_2HBr + RBr$, d. h. unter gleichzeitiger Entstehung von Dipyrrolidonbromhydrat. — *Monobrompyrrolidon*, C_4H_5ONBr , wird, im Gegensatz zu früher, weiß erhalten durch Verwendung von 40%ig. NaOH. Macht schon aus neutraler KJ-Lsg. J frei, wobei alkal. Rk. auftritt. Die Umsetzung mit HJ verläuft nach der Gleichung:



Diese Rk. kann zur Titration des Brompyrrolidons benutzt werden. HBr verhält sich ganz ähnlich. Brompyrrolidon geht bei längerem Aufbewahren in eine schmierige M. über, aus der das isomorphe Gemenge von Pyrrolidonbromhydrat und Pyrrolidonbromid isoliert werden kann. Noch schneller als beim Aufbewahren zers. sich Brompyrrolidon in Ä., namentlich bei Ggw. von HBr oder Aceton. — *1-Methylpyrrolidon*, C_5H_7ON , aus dem Na-Salz und CH_3J in Bzl. bei 60–70°. Nicht erstarrendes Öl; Geruch nach organischen Basen; Kp_{760} 197–202°. In allen Mitteln ll.; schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Daß das Prod. am N methyliert ist, bewies, neben der Indifferenz gegen Alkalimetalle, die Aufspaltung mit Barytlauge. Diese lieferte *γ-Methylaminobuttersäure*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Krystalle; F. 143–145°; ll. in Ä.; zerfließlich. — *Pyrrolidonessigsäure*, $C_5H_7O_3N$, mkr. Nadeln aus Ä. durch Ä.; F. 143°; sll. in Ä., Aceton, h. W. und Bal. — K-Salz, zerfließlich; F. 209–213°; ll. in Ä. — Äthylester, $C_7H_{13}O_3N$, Öl; Kp. 280–283°.

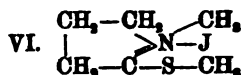
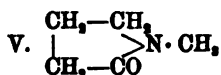
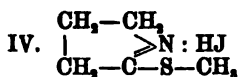
In Gemeinschaft mit B. Emmert u. Stamm hat Tafel das Verhalten des Pyrrolidons gegen PCl_5 untersucht. — *2-Chlorpyrrolin*, C_4H_5NCl , Nadeln oder Blättchen aus Aceton durch W. oder aus Lg. beim Verdunsten; F. 50–51°. Sll. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von W.; gleichfalls ll. in verd. Säuren. Ist wenig beständig; wird beim Aufbewahren braun und schmierig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2831–42. 22/6. [3/6.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Julius Tafel u. Paul Lawaczek, *Über Thiopyrrolidon. II.* Durch Arbeiten mit P_2S_5 in Xylol gestalten sich bei der Darst. von Thiopyrrolidon die Ausbeuten wesentlich besser, als bei Verwendung von P_2S_5 , wie dies früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1592; C. 1905. I. 1559) geschah, sumal wenn man, nach dem Vorschlage von HANTZSCH, ein indifferentes Lösungsmittel anwendet. Den auf diese Weise leicht zugänglich gewordenen Thiokörper haben Vff. näher untersucht. — Die Salse des Thiopyrrolidons sowohl mit Halogenwasserstoff, wie mit Alkalimetallen sind sehr unbeständig. — Von den beiden für das Thiopyrrolidon möglichen Formeln hat I. die größere Wahrscheinlichkeit wegen der Schwerlöslichkeit in Alkali, sowie wegen des Umstandes, daß sich das Thiopyrrolidon nicht zu einem Disulfid oxydieren läßt. Den Alkalisalzen dagegen dürfte die Pseudoformel II. zugrunde liegen. — Durch Einw. von CH_3J auf das K-Salz oder von Alkali auf das Additionsprod. von Thiopyrrolidon und CH_3J erhält man den *Pseudothiopyrrolidonmethylläther* (III),



eine kräftige Base. Die Konstitutionsformel stützt sich auf folgende zwei Tatsachen: Die Base spaltet sich bei der Reduktion in Pyrrolidin und Methylmercaptan, während bei geeigneter Oxydation Methansulfosäure entsteht; hieraus folgt, daß die CH_3 -Gruppe an S gebunden ist. — Das Additionsprod. von CH_3J und

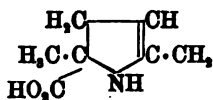
Thiopyrrolidon, das auch durch Behandeln von Methylpseudothiopyrrolidon mit HJ in Ä. entsteht, besitzt wegen seiner sauren Rk. wahrscheinlich Formel IV. — Das durch abermalige Addition von CH_3J an Methylpseudothiopyrrolidon entstehende Jodmethylat VI. liefert durch Einw. von Alkalien eine sehr unbeständige Base, die sich spontan in 1-Methylpyrrolidon (V.) und Methylmercaptan zers.



Thiopyrrolidon, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$. Nadeln aus Xylol; F. 116° ; all. in Chlf., Aceton, Essigester, Eg.; ll. in Ä., w. W., h. Bzl. und Xylol; wl. in CS_2 ; swl. in Lg. Bei längerem Erwärmen der wss. Lsg. tritt S-Abscheidung ein. — *Pseudothiopyrrolidon-methyläther* (III.), stark lichtbrechende Fl. von unangenehmem Geruch nach Mercaptan und Pyrrolidin. Kp_{760} . 170° ; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und verd. Säuren; wl. in W. Letztere Lsg. reagiert stark alkalisch. — *Jodmethylat des Thiopyrrolidons*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NJS}$, verfilzte Nadeln von unangenehmem Geruch; F. 139° ; all. in W. u. w. Ä. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Sehr hygroskopisch; färbt sich an der Luft gelb. — Die Reduktion des Methylpseudothiopyrrolidons zu *Pyrrolidin* und *Methylmercaptan* wurde durch Zink u. Essigsäure oder auf elektrolytischem Wege in schwefelsaurer Lsg. bewirkt. In beiden Fällen wurde das entweichende Gas in Hg-Cyanidlag. geleitet und das entstandene Hg-Mercaptid analysiert. Die im Rückstand verbleibende Pyrrolidinbase identifizierten Vff. durch Kp. und Analyse. — Die Oxydation mit $3\frac{1}{2}\%$ KMnO_4 -Lsg. in W. ergab *methansulfosaures Kakum*, $\text{CH}_3\text{O}_3\text{SK}$, faserige Krystalle aus absol. Ä. — *Methylpseudothiopyrrolidonjodmethylat* (VI.). Verfilzte Nadeln von unangenehmem Geruch; F. 122° ; all. in W. und Ä.; unl. in Ä., Bzl. und Chlf.; sehr hygroskopisch. Bei der Einw. von KOH treten als Spaltungsprodd. Methylmercaptan und Methylpyrrolidon auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2842—48. 22/6. [3/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

N. Zelinsky und N. Schlesinger, *Synthese einer Pyrrolincarbonsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach ZELINSKY u. STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1722; C. 1906. II. 41) reagieren Ketone und Aldehyde unter bestimmten Bedingungen leicht mit KCN und NH_4Cl ; die Vff. haben dieses Darstellungsverf. von α -Aminosäuren auch auf Diketone (vgl. auch folgendes Ref.) übertragen. — Man erwärmt Acetonylaceton mit einer wss. Lsg. von KCN u. NH_4Cl unter Druck auf 60° , sättigt die Lsg. mit HCl, kocht die mit W. verd. Lsg., dampft ein u. zieht den Rückstand mit Ä. aus. Den alkoh. Auszug behandelt man nach der Entfernung des Ä. nacheinander mit Ag_2O u. H_2S und fällt aus der Lsg. die Aminosäure mittels $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Das *Cu-Salz*, $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N})_2$, wird aus Ä. in hellblauen Krystallen erhalten, ist all. in W., l. in Ä., unl. in Ä. und gibt bei der Dest. mit Natronkalk eine braune Fl., die die Pyrrolrk. zeigt. Das Salz leitet sich vermutlich von der α, α' -Dimethylpyrrolin- α -carbonsäure (s. Formel) ab. — Durch Einleiten



von H_2S in die saure Lsg. des Cu-Salzes wird das HCl-Salz der S. in Nadeln erhalten. — Läßt man zu einer wss. Lsg. von NH_4Cl und Acetonylaceton eine gekühlte Lsg. von KCN hinzutropfen, so erhält man durch Ausäthern und Dest. des Rückstandes der äth. Lsg. unter vermindertem Druck ein Gemenge des *Monoaminoketonitrils*, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und seines der Enolform entsprechenden Anhydrids. — Das Aminoketonitril in dem rohen Öl wurde durch das Verhalten gegen salzsaures Semicarbasid nachgewiesen, mit dem es ein in W. und Ä. swl. *Semicarbason*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (Krystalle aus W.), liefert. Das obige Gemenge erhält man auch beim Überschießen von KCN

und NH_4Cl mit Lg., Schütteln mit Acetonylacetone und W. und Ausäthern des ausgeschiedenen Öles. — Beim Erhitzen des rohen Aminonitrils mit HCl entsteht die oben erwähnte Pyrolincarbonsäure, die durch ihr Cu -Salt identifiziert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2886—88. 22/6. [10/6.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

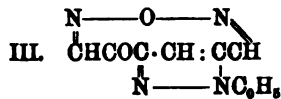
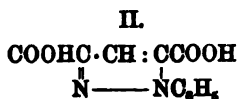
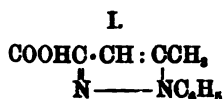
H. Zelinsky und N. Schlesinger, *Über 1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure*. (Vergl. auch vorstehendes Referat.) Durch Hinzufügen einer wss. KCN -Lsg. zu 1,4-Cyclohexandion und NH_4Cl in W. wird das Dinitril der 1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$, erhalten; Schuppen, zers. sich bei 193° , ohne zu schm.; unl. in organischen Lösungsmitteln, werden durch k. W. zersetzt. — Durch Verseifen des Dinitrils mit konz. H_2SO_4 wird die 1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NH}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, in Form ihres H_2SO_4 -Salzes gewonnen. Die freie S. ist ein unl. Krystallpulver, bleibt beim Erhitzen oberhalb 295° unverändert; fast unl. in Eg., ll. in Mineralsäuren, Ätzalkalien und NH_3 ; aus letzterem läßt es sich bequem umkrystallisieren. — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln aus verd. H_2SO_4 . — Aus den Mutterlauge der umkrystallisierten Diaminosäure ließ sich in sehr geringer Menge eine in W. ll. und durch salzsaures Semicarbasid fällbare S. gewinnen, in der die dem 1,4-Cyclohexandion entsprechende Ketoaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vorliegen könnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2888—90. 22/6. [10/6.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

H. Zelinsky u. N. Schlesinger, *Über 1,4-Dioxyhexahydroterephthalsäure*. Die Darst. einer Diaminosäure aus 1,4-Cyclohexandion (s. vorstehendes Referat) machte die Gewinnung der entsprechenden Dioxysäure erwünscht. — Das Dioxynitril, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CN})_2$, wurde aus Cyclohexandiol, KCN in W. und konz. HCl erhalten; Krystalle aus h. W., schm. bei 152 – 154° unter Zers., wl. in k. W., A. und Ä. — Durch Verseifen des Dinitrils mit konz. H_2SO_4 wurde die 1,4-Dioxyhexahydroterephthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, gewonnen; Nadeln aus h. W., schm. bei 122° unter teilweiser Zers. und Sublimation, wl. in k. W. und A., reichlicher beim Erwärmen. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Prismen aus h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2890—91. 22/6. [10/6.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

V. Castellana, *Über die Umwandlung der Pyrrole in Pyrazolderivate*. Das vom Vf. früher (Gas. chim. ital. 36. II. 48; C. 1906. II. 1126) beschriebene Keton $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$, liefert mit KMnO_4 in alkal. Lsg., je nach den Umständen, entweder das 1-Phenyl-3-carboxyl-5-methylpyrazol (Formel I.) von CLAIBEN u. ROOSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1889), bzw. das 1-Phenyl-3,5-dicarboxylpyrazol von BALBIANO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1449). Bei Einw. äquimolekularer Mengen von Amylnitrit auf das Keton in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht eine Monoisnitrosoverb., die mit KOH und Jod nicht mehr CHJ gibt, während 2 Moleküle



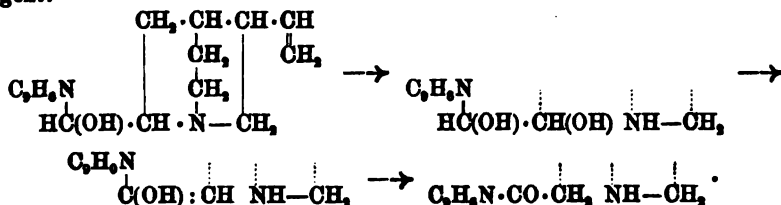
Nitrit mit 1 Mol. Keton anscheinend das Anhydrid einer Diisnitrosoverb. wohl der Formel III. liefert. Die vorliegenden Unterss. bestätigen die für das Keton und sein Oxim angenommenen Formeln. Die Einw. von Hydroxylamin auf Benzolazo- α, α' -dimethylpyrrol verläuft im Grunde wie die auf Isonitrosopyrrole, indem zunächst das Hydroxylamin den Pyrrolkern hydrolysiert, dann aber entsteht, weil im vorliegenden Falle durch die Ggw. der Phenylhydrazongruppe die B. eines stabilen Pyrazolringes ermöglicht ist, ein solcher statt der erwarteten Di-(Tri)-Oxime oder

Hydrazoxime. Die mitgeteilte Rk. stellt die erste direkte Überführung eines Pyrrols in Pyrazol dar.

Experimenteller Teil. *Oxim des 1-Phenyl-3-acetyl-5-methylpyrazols*, $C_{11}H_{11}ON_2$. Die schon früher (l. c.) beschriebene Verb., F. 175°, erhält man zweckmäßig bei 3-stünd. Kochen der alkoh. Lsg. des Benzolazo- α,α' -dimethylpyrrols mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8 g NaOH am Rückflußkühler. Zur Darst. des ebenfalls bereits beschriebenen entsprechenden *Ketons*, $C_{11}H_{11}ON_2$, F. 90°, werden 5 g des Oxims in 100 cem 25%ig. H_2SO_4 etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Keton, ll. in Ä., A. und Bzl., wl. in PAe., gibt die KNORRsche Pyrazolrk. und in methylalkoh., acetonefreier Lsg. mit Jod und KOH CHJ_3 . In mit etwas KOH alkal. gemachtem W. liefert das Keton auf allmählichen Zusatz einer kalt gesättigten $KMnO_4$ -Lsg. das bereits bekannte *1-Phenyl-3-carboxyl-5-methylpyrazol*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 106°, während es, in 5 cem KOH, D. 1,3, auf einmaligen Zusatz einer w. Lsg. von 18,42 g $KMnO_4$ in 150 cem W. unter Rühren u. Erwärmen das ebenfalls bereits beschriebene *1-Phenyl-3,5-dicarboxypyrazol*, $C_{11}H_8O_4N_2$, Nadeln, F. 256°, bildet, identifiziert noch durch seinen *Dimethylester*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, F. 127 bis 128° (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 278. 287). Bei Zusatz von 2 g des Ketons und 1,17 g Amylnitrit zur alkoh. Lsg. von 0,23 g Na entsteht die *Monoisomitosoverb.* des *Ketons*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, kleine, fast weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 172°, während aus 0,46 g Na in absolutem A., 2 g Keton und 2,34 g Amylnitrit die entsprechende *Disomitosoverb.* $C_{11}H_9O_2N_3$, feine Nadeln (aus Bzl.), F. 175°, l. in Alkalien, daraus durch CO_2 ausfällbar, erhalten wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 767—75. 5/5. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Padoa, Katalytische Wirkungen von fein verteilten Metallen auf Stickstoffverbindungen. In Fortführung früherer Verss. (vgl. Vf. u. CARUGHI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 113; C. 1906. II. 1011) hat Vf. in der früher (l. c.) beschriebenen Weise zunächst *Pyridin* mit H zusammen über reduziertes Nickel bei verschiedenen Temperaturen (180—250°) geleitet und dabei nur Spuren von sekundären Basen [*Piperidin* (?)] und von nichtbasischen *pyrrolartigen Verbb.* (Fichten-spanrk.) erhalten. In der gleichen Weise behandelt, ergab *Piperidin* ebenfalls geringe Mengen von einer ähnlichen Pyrrolverb. neben (infolge Reduktion) *Pyridin*. Vf. hat dann noch den Einfluß höheren Druckes auf diese Rk. feststellen wollen und zu diesem Zweck in ein oben und unten fein ausgezogenes Glasrohr ein mit 5 g Piperidin etwa zur Hälfte gefülltes zugeschn. Rohr mit einer Öffnung in der Mitte gebracht, sodann darauf ein zweites Reagenzrohr mit 2—3 g reduziertem Nickel gestellt, das große Glasrohr mit H gefüllt, um die Ggw. von Luft u. etwaige Oxydation des Nickels auszuschließen, das Glasrohr zugeschn. und 16 Stunden bei etwa 270—280° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich großer Druck [NH_3 , H und CH_4 (?)], ferner ließ sich nachweisen *Pyridin*, sowie 2 komplexe Basen a) eine sekundäre Base, Kp. 170—190°, identifiziert durch das *Pikrat*, $C_{11}H_{21}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Prismen (aus A.), F. 125°, vielleicht ein substituiertes Piperidin der Formel $C_6H_9NH \cdot C_6H_{11}$ und b) eine Base $C_{11}H_{23}N_3$, Kp.₂₅. 175—180°, dichtetes Öl, unl. in W., Mol.-Gew. kryoskopisch gef. in Bzl. 205, 215, ber. 224. Die Konstitution entspricht vielleicht der Formel $C_6H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5N$. — *Pikrat*, $C_{11}H_{23}N_3(C_6H_5O_7N_3)_2$, glänzende Schuppen (aus W. oder A.), F. 192—193°. Chloraurat, Krystalle (aus A.), F. 176—177°, Chloroplatinat, gegen 200° sich schwärzend u. bei 230° unter Zers. schm. — In 2 Anmerkungen weist Vf. auf die während der Drucklegung seiner Arbeit erschienenen Unterss. von SABATIER und MAILLET, sowie andererseits von IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1270. 1281) hin, doch hofft er, seine Unterss. ungestört fortsetzen zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 818—22. 5/5. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Rohde und A. Antonaz, Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide. Die von ROHDE und SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 317; C. 1905. I. 541) bei Einw. molekularer Mengen von *Natriumäthylat* und *Amylnitrit* auf eine absolut alkoh. Lsg. von *Methylchinotoxin* als Nebenprod. beobachteten gelblichen Nadelchen haben sich als das Na-Salz der *Chininsäure* (gelbliche, glänzende Blättchen oder Nadelchen) herausgestellt. *Methylchinotoxin* erleidet also bei der angegebenen Art der Isonitrosierung eine partielle Spaltung infolge der oxydierenden Wirkung des Amylnitrits; doch wird es erst nach Überführung in seine Na-Verbindung der Spaltung fähig. Der Angriffspunkt für die oxydierende Wrkg. des Amylnitrits ist also offenbar die bei der Salzbildung nach $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot$ sich ausbildende Doppelbindung. Quantitativ u. nicht als Nebenrk. verläuft diese Zers. bei Einw. von 2 Mol. Nitrobenzol auf eine absolut alkoh. Lsg. des Na-Salzes des *Methylchinotoxins*, die aus *Methylchinotoxin* und alkoh. *Natriumäthylat* hergestellt wird. Auch aus *Chinotoxin* und *Cinchotoxin* wird auf diese Weise das chininsäure Natrium in fast theoretischer Menge gewonnen. Als weitere Prodd. bei dieser Rk. mit *Chinotoxin* fanden die Vff. *Asoxybenzol*, *oxalsäures Anilin*, sekundäre Basen u. eine Base, von der es nicht gelang, sie in eine für die weitere Unters. geeignete Form zu bringen; aus *Methylchinotoxin* entstand nur ein Harz, *Nitrosochinotoxin* u. das *Benzolsulfamid des Cinchotoxins*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ (aus *Cinchotoxin* in äth. Lsg. u. *Benzolsulfochlorid* bei Ggw. von überschüss., verd. NaOH ; weiße Krystalle aus h. A., F. 108–109°, ll. in Chlf., Bzl., h. A. und Amylalkohol, wl. in k. A. u. Ä.; verharzt beim Übergießen mit HCl oder H_2SO_4 , wird aber bei darauffolgendem Behandeln mit Alkalien wieder fest) wurden nicht verändert, *Methyleinchotoxinjodmethylat* bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls unangegriffen, wird aber bei höherer Temperatur in nicht aufgeklärter Weise verändert. Auch *Isonitrosomethylchinotoxin* bleibt unangegriffen, und das ließ die Vff. auf den Gedanken kommen, daß die Isonitrosogruppe die für dieselbe angenommene Mittelstellung zwischen den beiden Hälften der Toxinbasen gar nicht einnimmt, sondern dem Chinolinkern benachbart ist (vgl. auch RABE u. RITTER, LIEBIGS Ann. 350. 180; C. 1907. I. 173, u. KOENIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648; C. 1907. I. 899). Da die Isonitrosogruppe dann die α -Stellung zum Carbonyl einnimmt, so ist eine Spaltung unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich, und es wird auch verständlich, warum aus der 2. Hälfte kein Merochinin entsteht, nach welchem die Vff. vergeblich suchten. Das erklärt auch, warum auch bei überschüssigem Amylnitrit aus *Methylchinotoxin*, wie aus *Monolisonitrosomethylchinotoxin* keine Di-isonitrosoverb. erhalten wird. Zur Erklärung der B. von *Lepidin* bei der Spaltung von *Cinchonin* mittels Phosphorsäure käme dann außer der Atomverschiebung nach RABE und RITTER noch die Annahme in Betracht, daß die B. des *Cinchonins* und *Lepidins* normal verläuft, daß aber das *Cinchonin* kein tertiärer, sondern ein sekundärer Alkohol ist, der etwa im Sinne nachfolgenden Schemas in *Cinchotoxin* übergeht:



Es werden darüber und über die Einw. von *Natriumäthylat* und *Nitrobenzol* auf Verb. $\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot$ Studien angestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2329–38. 8/6. [22/4.] München. Organ.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

bei der Spaltung des umgelagerten Oxims des Methylcinchotoxins wie des N-Methylcinchotintoxins. Krystalle aus A.; wl. in verd. HCl. Die freie Base, aus Ä. umkrystallisiert, schm. bei 154–155°. — *N-Methyl-β-vinyl-γ-aminoäthylpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2$; farbloses, schwach basisch riechendes Öl; Kp_{735} ca. 234°; sll. in W. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 entfärbt sofort $KMnO_4$. — Salzsäures Salz, krystallisiert nicht; ll. in W. und A. — $C_{10}H_{20}N_2(AuCl_4H)_2 + H_2O$, krystallinisch; F. unscharf ca. 102°; ll. in A.; verliert bei 100° das Krystallwasser. — Platinsalz, krystallinisch; zers. sich bei 240°; sll. in W.; swl. in A. — Neutrales Oxalat, $C_{10}H_{20}O_4N_2 + H_2O$, Nadelchen oder Würzchen aus W. durch A.; F. unscharf ca. 190° unter Aufschäumen; sll. in W. und Methylalkohol; swl. in A.; fast unl. in Aceton, Essigester und Chlf. Verliert bei 110° das Krystallwasser. — Neutrales Tartrat, Krystallpulver; swl. in A. — Pikrat, konzentrisch angeordnete Nadelchen oder rhombische Täfelchen. — Die sowohl aus dem Oxim des N-Methylcinchotoxins, wie des N-Methylcinchotintoxins erhaltene *Cinchoninsäure*, $C_{10}H_8O_4N_2$, wurde gereinigt über das Cu-Salz; Krystalle aus W.; F. 251–252°. — *N-Methylhomomerochinen*, $C_{11}H_{19}O_2N$, das vierte Spaltungsstück des Oxims des N-Methylcinchotoxins wurde in Form seiner Ester charakterisiert: *Äthylester*, Nadelchen aus Bzl. (noch Öl-haltig!); F. ca. 110°; erstarrt wieder bei weiterem Erhitzen und schmilzt dann bei ca. 170°. — *Methylester*, gelbliches Öl; auch das HCl-Salz krystallisiert nicht. Das Au-Salz dagegen, $C_{11}H_{23}O_2N \cdot AuCl_4$, wurde krystallinisch erhalten aus wenig absol. A. auf Zusatz von sehr verd. HCl; F. unscharf ca. 122°; zersetzt sich schon während des Trocknens bei 100°.

Jodmethylat des Cinchotins, $C_{10}H_{17}ON_2J$, aus Cinchotin und CH_3J in Chlf. + absol. A. Krystalle aus W.; F. 270° unter Zers. — *N-Methylcinchotintoxin*, durch 72-stünd. Kochen von Cinchotinjodmethylat mit Eg., NaOH und W. Krystalle aus Ä.; F. 74–76°. Die schwefelsäure Lsg. ist beständig gegen $KMnO_4$. — *Oxim des N-Methylcinchotintoxins*, $C_{10}H_{17}ON_2$, schm. unscharf von ca. 65–80°. — Durch Umlagerung und Spaltung dieses Oxims mit verd. HCl entstehen neben *γ-Aminochinolin* und *Cinchoninsäure*: 1. *N-Methyl-β-äthyl-γ-aminoäthylpiperidin*, $C_{10}H_{23}N_2$, besitzt ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Base aus N-Methylcinchotoxin, ist jedoch als gesättigte Verb. gegen $KMnO_4$ beständig. — $C_{10}H_{23}N_2(AuCl_4H)_2 + H_2O$, Nadelchen aus h. verd. HCl; F. 133–135° unter vorheriger Sinterung. — Pt-Salz, gelbrote, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus h. verd. HCl; F. 250° unter Zers. — Neutrales Oxalat, $C_{11}H_{24}O_4N_2 + H_2O$, Nadelchen oder Prismen aus W. + A.; F. unscharf ca. 180–192° unter Zers. Verliert bei 110° das Krystallwasser u. ist dann stark hygroskopisch. — 2. *N-Methylhomocincholoipon*, $C_{11}H_{21}O_2N$. Das Hydrochlorid bildet ein farbloses, nicht krystallisierendes Harz. — Goldsalz, $C_{11}H_{23}O_2N \cdot AuCl_4$, krystallinisch; F. unscharf ca. 120°. — *Äthylester* und dessen Hydrochlorid sind harzig. — Das Au-Salz des Äthylesters, $C_{11}H_{25}O_2N \cdot AuCl_4$, bildet ein gelbes Krystallpulver; F. sehr unscharf 80–100°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2873–82. 22/6. [4/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

J. v. Braun, *Piperasin und 1,5-Dihalogenpentane*. Durch Einw. von Pentamethylendibromid, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot Br$, oder $J \cdot (CH_2)_5 \cdot J$, auf sekundäre Basen R_2NH bilden sich ausschließlich Piperidinderivate, keine bitertiären Pentamethylendiaminverbindungen. — Kürzlich erhielt Vf. in Gemeinschaft mit C. Müller u. E. Beschke (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4347; C. 1907. I. 350) das Bispiperidiniumbromid, $C_8H_{16} > N(Br) < C_8H_{16}$, aus Dibrompentan und Piperidin. Analog reagiert Piperasin, $HN < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > NH$, mit 1,5-Dihalogenderivaten unter B. von bisquartären Verbb.: $CH_2 < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(Br) < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(Br) < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$, die man bisher nur

aus Äthylendipiperidin, $C_6H_{10}:N(CH_2)_2N:C_6H_{10}$, u. Äthylendihalogenen darstellen konnte. — *Diäthylendipiperidiniumjodid*, $C_{14}H_{22}N_2J_2$, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 991 bereits von ASCHAN kurz beschrieben, fast rein weiß; F. gegen 300° . — Weniger schnell u. vollständig verläuft die Rk. bei der Darst. von *Diäthylendipiperidiniumbromid*, das durch sein Pikrat identifiziert wurde. Letztere Verb. war bereits 1871 von BRÜHL, kürzlich auch von KNOBE, HÖRLEIN und ROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3136; C. 1905. II. 1356) dargestellt worden. — Da Dibrompentan auf Bistrimethylenimin, $NH<\begin{smallmatrix} (CH_2)_3 \\ (CH_2)_3 \end{smallmatrix}>NH$, in derselben Weise wirken wird, wie auf Piperazin, so ist hier die Möglichkeit gegeben zur Entscheidung der Frage, ob die *Alkylierung des γ -Brompropylpiperidins*, $Br\cdot(CH_2)_3N:C_6H_{10}$, monomolekular verläuft, wie GABRIEL und STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2388), bezw. GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2875; C. 1906. II. 1268) annehmen, oder dimolekular, eine Anschauung, die KNOBE, HÖRLEIN und KNEISEL vertreten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1429; C. 1906. I. 1666). Ist letztere Auffassung richtig, so muß sich das Umwandlungsprod. von Brompropylpiperidin identisch erweisen mit dem Reaktionsprod. aus Dibrompentan und Bistrimethylenimin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2935—37. 22/6. [10/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

V. Scaffidi, *Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten*. V. Mitteilung. *Vervollständigung der Gleichgewichtsoberfläche beim System: Globulin, Magnesiumsulfat, Wasser*. Vf. stellte Unters. der Gleichgewichtsoberfläche im System Globulin, Magnesiumsulfat und W. (vgl. GALEOTTI, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 473; C. 1906. II. 1272) an, die sich auf die Temperaturzonen beziehen, welche die Gefrier-, bezw. die Koagulationspunkte der verschiedenen Legg. der genannten Substanzen umfassen. Konstruiert wurden: die Isotherme bei 55° , die Isotherme bei 70° , die Koagulationskurve des Globulins, die Gefrierkurve der flüssigen Phasen. Bestätigt der in Tabellen und Figuren niedergelegten Daten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 42—53. 20/6. 29/4. Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. der Kgl. Univ.) ROMA.

M. Van Herwerden, *Beitrag zur Kenntnis der Labwirkung auf Casein*. Wie die Unters. des Vfs. zeigen, auf deren Einzelheiten nicht näher eingegangen werden kann, wirkt das Labenzym in solcher Weise auf das Caseinmolekül ein, daß aus diesem andere Moleküle mit sehr labilem Gleichgewicht entstehen. Diese zerfallen selber während der Enzymwrkg. unaufhörlich in Moleküle von anderer Konstruktion. So werden aus dem ursprünglichen Hauptspaltungsprod., dem *Paracasein A*, immer Moleküle des *Paracaseins B* und der Substanz C gebildet, bis schließlich das *Paracasein A* selbst vollkommen verschwunden ist, während es bei kurzdauerndem Einflusse des Enzyms als Hauptprod. betrachtet werden darf. Die Kennzeichen, durch welche das *Paracasein A* sich vom Casein unterscheidet, sind die folgenden. Lösliche Kalksalze, welche bei Casein erst im Überschuß angewendet, eine Fällung geben, verursachen in einer Lag. von *Paracasein A* sogleich einen käseartigen Nd., welcher, was die Konsistenz betrifft, durchaus abweicht von dem feinflockigen Präcipitat der Caseinkalkverb. Die Fällungsgrenze gegenüber Ammoniumsulfat liegt niedriger als für Casein. In einer ca. 2%ig. Caseinlag. verursacht 15%ige Sättigung mit Ammoniumsulfat nur Opalescenz, während nach der Labwrkg. schon direkt eine Fällung auftritt. Bei 30%ig. Sättigung ist das *Paracasein A* vollkommen gefällt. Der Phosphorgehalt des *Paracaseins* ist geringer (unter 0,2%). — Das *Paracasein B* (P-Gehalt ebenfalls weniger als 0,2%) bekommt man durch Behandlung des Filtrates des mit Calciumchlorid gefällten *Paracaseins A* mit verd. Essigsäure; unterscheidet sich von letzterem hauptsächlich durch seine Unfähigkeit, von Calcium-

chlorid gefällt zu werden. — Die *Substanz C* wurde aus dem Filtrat von Paracasein B nach 60%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat gefällt; unterscheidet sich von den oben erwähnten Eiweißkörpern außer durch einzelne negative Eigenschaften (cf. Tabelle im Original) durch die Fällung mit Tanninessigsäure. — Erst bei sehr langdauernder Labwrg. tritt neben den genannten Substanzen eine primäre Albumose hinzu. — Weiterhin hat es sich ergeben, daß dem Casein eine sehr leicht abspaltbare Substanz, die vollkommen mit der „Substanz C“ übereinstimmt, anhaftet. Siebenmal nach der HAMMARSTENschen Methode gefälltes Casein enthält noch diese Substanz; sie ist also wohl keine Verunreinigung, sondern ein abgespaltenes Fragment des Caseinmoleküls. Leg. des Caseinats ohne Labzusatz auf Körpertemperatur erwärmt, zeigt eine evidente Zunahme dieses Spaltungsprod. — In Übereinstimmung mit SCHMIDT-NIELSEN fand Vf., daß freie H-Ionen zur Koagulation der Milch oder einer kalkreichen Caseinatlg. nicht notwendig sind. Was die OH-Ionen betrifft, so steht nur eine bleibende Rotfärbung mit Phenolphthalein der Koagulation im Wege. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 184—206. 20/6. [24/5.] Utrecht. Physiol. Lab.) ROMA.

J. Seemann, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Leim. I.* Um die Einw. der salpetrigen S. auf die Eiweißkörper, speziell auf Gelatine zu studieren, wurden 125 g beste Handelsgelatine, in 1 l W. gel., mit einer wss. Leg. von 260 g Bariumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen zweimal 200 ccm H_2SO_4 (D. 1,21) hinzugefügt. Nach 4—6 Tagen (die zu dieser Behandlung nötig sind) wird gelbliche, vom Bariumsulfat abfiltrierte Leg. nach Zusatz von weiteren 200 ccm H_2SO_4 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei *Blausäure* entweicht. Wahrscheinlich steht letztere zum Arginin in Beziehung. Aus der mit Ä. erschöpften Reaktionsfl. ließ sich reiner Schwefel (F. 114°), aus 1250 g Handelsgelatine etwas weniger als 1 g, gewinnen. Brentraubensäure konnte nicht aufgefunden werden (was mit der von FRIEDMANN begründeten Cysteinformel übereinstimmt), hingegen Oxalsäure; ferner Milchsäure und Essigsäure. (Ztschr. f. Biologie 49. 494—502. Gießen. Physiol. Inst.) ROMA.

Physiologische Chemie.

N. Passerini, *Über ein Kohlehydrat, das sich in den Früchten der Ulmen findet.* In den frischen Ulmenfrüchten findet sich eine dichte, farblose bis braune Fl., D_{21}^{20} 1,06553, $[\alpha]_D^{21} = +46,4^\circ$, die etwa 84,8% W., 14,54% organische u. flüchtige Substanzen und 0,66% Asche enthält. Die wss. Fl. enthält 14—20% einer gummiartigen, mit A. fällbaren Substanz, bei 230—240° sich erweichend u. bei 250—255° sich aufblühend unter Zers., all. in W., swl. in 98%ig. A. (100 ccm derselben lösen kaum 0,002 g), swl. in Ä., Chlf., ganz unl. in PAc. Die Analyse ergab eine mittlere Zus. in % von C 43,45, H 6,81 und O 49,74; die gummiartige Substanz entsprach also der Formel $C_6H_{10}O_5$. Sie liefert mit HNO_3 Weinsäure neben Oxalsäure, gibt mit W. anscheinend Pseudolagg. und gehört anscheinend zur Gruppe der Dextrine. Im Mittel wurde $[\alpha]_D^{20} = +191,8^\circ$ bei Natriumlicht im 10 cm-Rohr gefunden. Vom gewöhnlichen Dextrin unterscheidet sich die neue gummiartige Substanz durch ihre Fällbarkeit mit basischem Bleiacetat, doch sind zur Aufklärung der Natur der neuen Verb. weitere Unterss. erforderlich. (Gas. chim. ital. 37. I. 386—91. 6/5. 1907. [Des. 1906.] Landw. Inst. SCANDICCI, Florenz.) ROTHE-Cöthen.

O. Neumann, *Der Einfluß des Eiweißgehaltes und der Kornschwere einer Gerste auf Mals- und Extraktausbeuten.* (Wehschr. f. Brauerei 24. 331—36. 22/6. — C. 1907. I. 1503.) MEISENHHEIMER.

Werner Magnus und Hans Friedenthal, Über die Spezifität der Verwandtschaftsreaktion der Pflanzen. Preßsäfte von Pilsen, in die Blutbahn von Kaninchen eingeführt, verändern das Blutserum so, daß es mit geringen Mengen des zur Vorbehandlung dienenden oder aus verwandten Arten hergestellten Saftes Präcipitine erzeugt (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 801). Wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, reagieren dabei auch höhere pflanzliche Eiweißstoffe ebenso spezifisch, wie tierische. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 242—47. 26/6. [21/5.] Berlin. Botan. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochsch. u. Nicolasssee bei Berlin, Privatlab.) **MEISENH.**

Boure-Bertrand Fils, Chemische Untersuchungen über die Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Weitere Untersuchungen über die aufeinander folgenden Zustände der Pflanzensubstanz. Um die im Laufe der Unterss. über die B., Entstehung und Zirkulation der pflanzlichen Riechstoffe erhaltenen Resultate noch weiter zu verallgemeinern, wurden Studien über die relative Löslichkeit derjenigen Stoffe unternommen, aus welchen sich die einzelnen Organe in den verschiedenen Epochen des Pflanzenlebens zusammensetzen. Die Verss. wurden wiederum mit dem Basilicum begonnen und weiterhin mit der n. Pflanze auch etiolierte u. solche Stauden verglichen, deren Blütenstände in dem Maße, wie sie erschienen, sofort wieder entfernt wurden.

Über die aufeinander folgenden Zustände der Pflanzensubstanz im Verlaufe der n. Entw. einer einjährigen Pflanze. In den verschiedenen Vegetationsstadien der Basilicumpflanze wurden zunächst die Organe einer oder mehrerer Stauden abgetrennt und gewogen; dann wurde das Material bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und sodann verascht. Ferner wurden je 10 g der Trockensubstanz im Soxhletapp. mit W. erschöpft, der wss. Auszug wurde alsdann eingedampft, der Rückstand bei 105° getrocknet, hierauf gewogen und verascht und die Asche ebenfalls gewogen. Auf diese Weise wurde die Menge an l. Substanz, bezw. an l. Asche ermittelt und aus der Differenz die Menge an l. organischer Substanz ermittelt. Auf dem gleichen Wege wurde die Menge an Asche und organischer Materie in der unl. Substanz bestimmt. Aus diesen Zahlen lassen sich die folgenden Schlußfolgerungen ableiten.

Vor dem Beginn der Blütezeit ist das Blatt dasjenige Organ der Pflanze, welches in seiner Trockensubstanz die größte Menge an organischer Substanz enthält. Bei dem jungen Pflänzchen ist dieses Organ weniger reich an l. Mineralsubstanz, als der Stengel, bald aber kehrt sich letzteres Verhältnis um. Im Beginn der Blütezeit bemerkt man in der Trockensubstanz der Wurzeln, Stengel u. Blätter eine Verminderung im Gehalt an l. organischen Stoffen u. an gesamter l. Substanz. Die sich neu bildenden Blütenstände sind zu jener Zeit bei weitem derjenige Teil der Pflanze, dessen Trockensubstanz am reichsten an l. organischen Prodd. ist. Das Gegenteil hiervon gilt dann für die anorganischen Substanzen. Bald darauf aber beginnt der Gehalt an l. organischer Substanz sich im Blatt zu vermehren, um dort schließlich, wie in den früheren Stadien, eine obere Grenze zu erreichen, die höher liegt, als bei den anderen Organen. Im Gegensatz hierzu vermindert sich der Gehalt an organischer Substanz in den Blütenständen sehr rasch. Im Blatt schwankt die Menge der l. Stoffe nicht merklich, abgesehen von der Zeit, in welcher die ersten Blütenstände auftreten; um diesen Zeitpunkt herum findet eine starke Verminderung statt. Die Wurzel und der Stengel bestehen stets aus den am wenigsten l. Stoffen; dies gilt im besonderen auch für die organische Substanz.

In bezug auf die Veränderungen, welche die Löslichkeit der organischen Substanz erfährt, ergibt sich folgendes. In der Wurzel hält die langsame Herabsetzung der Löslichkeit lange Zeit an, die Löslichkeit vermehrt sich aber sofort wieder, so-

bald die Befruchtung beendet ist. Im Stengel ist eine ständige Verminderung in der Löslichkeit der organischen Substanz zu beobachten. Diese Erscheinung entspricht der Umwandlung der l. Kohlehydrate in holzartige Stoffe. Die Löslichkeit der im Blatt vorhandenen organischen Stoffe nimmt langsam zu bis zum Erscheinen der ersten Blütenstände; zu diesem Zeitpunkte erfährt sie jedoch eine plötzliche und sehr starke Verminderung, die im Zusammenhang steht einerseits mit der B. der Blütenstände, andererseits mit der sich geltend machenden stärkeren Entw. der Stengel. Die sich in diesem Stadium abspielenden Vorgänge bestehen darin, daß die l. organische Substanz, deren Synthese sich im Blatt vollzogen hat, nunmehr in den Stengel einwandert, in welchem sie z. T. direkt an Ort und Stelle für den Aufbau der holzartigen Bestandteile verwendet wird, während der Rest sich zu den in der B. begriffenen Organen hinbegibt. Diese Wanderung wird durch den Verlust an W. im Stengel merklich erleichtert, während die in der Entstehung befindlichen Blütenstände sehr reich an W. sind. Nach der B. der Blütenstände nimmt auch die Löslichkeit der im Blatt vorhandenen organischen Stoffe ganz plötzlich zu, während sie sich in der vorausgegangenen Periode verringert hatte. In den jungen Blütenständen findet sich eine all. organische Materie, die sogar noch weit löslicher ist, als diejenige im Blatt. Bald aber beginnt auch deren Löslichkeit rasch abzunehmen, und zwar bis zum Ende der Vegetationsperiode hin. Diese rasche Verminderung erklärt sich aus der Tatsache, daß der chemische Abbau das Mol.-Gew. der Substanzen verringert, um hierdurch die für die Befruchtung erforderliche Energie frei zu machen; das osmotische Gleichgewicht macht alsdann die Ggw. eines geringeren Gewichtes gel. Substanz notwendig, da das Mol.-Gew. der letzteren ein weniger hohes wird.

In bezug auf die Löslichkeit der anorganischen Bestandteile zeigt sich in der Wurzel nach einer anfänglichen Vergrößerung zur Zeit der Blüte wie auch während der Befruchtung eine Verringerung der Löslichkeit, aber schließlich tritt wiederum eine Vermehrung hervor. Die Löslichkeit der im Stengel vorhandenen Mineralstoffe nimmt bis zur Blütezeit ab, um dann bis zur Beendigung der Vegetation wieder zuzunehmen. In den Blättern und den Blütenständen sind die Veränderungen keine merklichen. Die organischen Substanzen sind in reichlicheren Mengen vorhanden, als die anorganischen. Auch die Löslichkeit der gesamten Trockensubstanz variiert bei den einzelnen Organen im Laufe der Vegetation in demselben Sinne, wie die der organischen Substanzen.

Über die verschiedenen Zustände der organischen Substanz bei der etiolierten Pflanze. In bezug auf die Trockensubstanz und das W. nehmen, während bei den Kontrollpflanzen die Blütenstände überwiegen, bei den etiolierten Stauden die Blätter prozentual die erste Stelle ein, genau so, wie dies bei den normal entwickelten Pflanzen in einem früheren Stadium der Fall ist. Die etiolierte Pflanze ist viel wasserreicher, als die im vollen Sonnenlicht aufwachsende. Hinsichtlich der Löslichkeit der organischen Substanz weist die Trockensubstanz der etiolierten Pflanze fortdauernd einen größeren Gehalt an l. Prodd. auf, und zwar sowohl an anorganischen, wie an organischen. Die Verminderung, die in der Löslichkeit der organischen Substanz und der gesamten Trockensubstanz bei der Wurzel und dem Stengel der Kontrollpflanzenutage tritt, ist eine Folgeerscheinung der Blüte und der Befruchtung. Aus diesem Grunde läßt sie sich bei der etiolierten Pflanze nicht nachweisen, vielmehr bemerkt man bei den Pflanzen der letzteren Kategorie sogar eine Vermehrung der Löslichkeit.

Über die verschiedenen Zustände der Substanz bei den systematisch ihrer Blütenstände beraubten Pflanzen. In bezug auf Trockensubstanz und W. ergibt sich folgendes. Die Unterdrückung der Blütenstände hat ein beträchtliches Wachstum der Stengel und eine Zunahme des Gewichtes der ganzen Pflanze, insbesondere

der Blätter und Stengel zur Folge, und zwar ist das Gewicht von Blatt + Stengel fast auf das Doppelte gestiegen. Hinsichtlich der Löslichkeit der vegetabilischen Substanz erkennt man, daß die Veränderungen der Löslichkeit bei den Kontrollpflanzen, wie auch bei den systematisch ihrer Blütenstände beraubten Pflanzen sich in demselben Sinne vollziehen. Immerhin erhält sich in den Stengeln der letzteren Art von Pflanzen eine etwas leichter l. organische Substanz. Die Wurzel, deren organische Substanz bei den Kontrollpflanzen nach der Befruchtung löslicher geworden war, erfreut sich bei der systematisch ihrer Blütenstände beraubten Pflanze dieser Anreicherung an l. Stoffen nicht. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 5. 6—29. April.) DÜSTERBEHN.

E. Schulze, *Zur Frage der Bildungsweise des Asparagins und des Glutamins in den Keimpflanzen*. Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der für die Frage nach der Bildungsweise des Asparagins in den Keimpflanzen unternommenen Arbeiten und deren Resultate. Betrefflich der SACHSEschen Asparaginbestimmungsmethode bemerkt Vf., daß man sich auf dieselbe nicht unbedingt verlassen kann, und empfiehlt, die damit erhaltenen Resultate dadurch zu kontrollieren, daß man feststellt, wieviel Asparagin aus den für jene Best. verwendeten Extrakten durch Krystallisierung zur Abscheidung gebracht werden können. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 213—16. 28/5. [25/4.] Zürich. Agrik.-chem. Inst. d. Polytechn.) BRAHM.

Oskar Gros, *Über das Auftreten der Lackfarbe in Blutkörperchensuspensionen unter dem Einfluß der Wärme*. Die Verss. zeigen (über die angewandte Methode cf. Original), daß die Zeit, in welcher Blutmischungen bei 59° lackfarben werden, abhängig ist von der Konzentration der Mischfl., von deren Blutgehalt und in hohem Grade von ihrem Gehalte an H- und OH-Ionen. — H-Ionen verringern auch in sehr geringer Konzentration die Geschwindigkeit des Lackfarbenwerdens; umgekehrt verhalten sich die OH-Ionen. — Die Zeit, in der das Lackfarbenwerden erfolgt, nimmt ab, wenn die Temperatur steigt, sie wächst, wenn die Temperatur sinkt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 64—78. 26/6. Leiprig. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Franz Ameseder, *Über den „Cetylalkohol“ aus Dermoidcystenfett*. Die untersuchte, aus Dermoidcystenfett gewonnene, bislang für Cetylalkohol angesehene Substanz (vgl. E. LUDWIG, Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 38) ist nach Unters. des Vfs. ein primärer, gesättigter Alkohol von der Formel $C_{26}H_{54}O$, der zu der Arachinsäure gehörende Alkohol. Dieser *Eikosylalkohol* schm. bei 70°, sein Essigsäureester bei 44°, Kp. ca. 220°, hat einen Essigsäuregehalt von 17,3%. Bei der Oxydation (mittels Chromsäure) wurde *Arachinsäure* (F. 73°) nachgewiesen. Nach diesen Befunden entspricht LINSERS „Dermocerin“ keiner reinen Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 121—23. 20/6. [6/5.] Prag. Dtsch. med.-chem. Univ.-Lab.) RONA.

Helene Kaznelson, *Scheinfütterungsversuche am erwachsenen Menschen*. Die Scheinfütterungsverss. an einem Menschen mit Ösophagus- und Magenfistel ergaben Resultate, die mit denen von PAWLOW an Tieren gewonnenen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen. Als die hauptsächlichsten Befunde ergaben sich die folgenden. Die verschiedensten Reize, Geschmacks- oder Geruchs-, sind befähigt, entweder bei ruhender Magenschleimhaut eine Sekretion zu bewirken oder eine bereits eingeleitete schwache Sekretion vorübergehend zu steigern. Der rein mechanische Kauakt kann keine Sekretion zustande bringen. — Die Dauer der Latenzperiode liegt bei 5 Minuten. — Die Dauer der Saftbildung übertrifft wesentlich die Dauer der Scheinfütterung. — Der Magensaft ist mit einem fettspaltenden

Ferment versehen. — Die Gefrierpunkte des Magensaftes liegen innerhalb enger Grenzen in der Nähe des Gefrierpunktes des menschlichen Blutes. — Die Acidität des nativen Saftes ist beim erwachsenen Menschen relativ konstant. — Die Quantität des menschlichen Saftes ist großen Schwankungen unterworfen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 327—52. 25/6. Berlin. Exper.-biolog. Abt. des K. patholog. Inst. der Univ.)
ROMA.

W. Völtz, *Über die Bedeutung des in der Melasse enthaltenen Amidgemisches für die tierische Ernährung.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 681—91. — C. 1907. II. 79.)
BLOCH.

S. Kostytshew, *Über anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung.* Vf. konnte durch eingehende Verss. nachweisen, daß bei der anaeroben Atmung von *Agaricus campestris* keine Spur Äthylalkohol gebildet wird. Zum Nachweis von Äthylalkohol darf nach Ansicht des Vfn. die Jodoformprobe nur mit größter Vorsicht benutzt werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 188—91. 28/5. [15/4.] St. Petersburg. Botan. Inst. der Univ.)
BRAHM.

S. Kostytshew, *Zur Frage der Wasserstoffbildung bei der Atmung der Pilze.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 436; C. 1907. I. 283) teilt Vf. die Resultate von Verss. mit, die mit Schimmelpilzen (*Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*) und einem Basidiomyceten (*Agaricus [Psalliota] campestris*) ausgeführt wurden. Vf. konnte nachweisen, daß die Schimmelpilze bei Manniternährung und Sauerstoffzutritt keinen Wasserstoff ausscheiden, und daß die normale und die anaerobe Atmung der mit Mannit ernährten Schimmelpilze ohne Wasserstoffbildung erfolgt und mit der Alkoholgärung nichts zu tun hat. Die bei der anaeroben Atmung von *Agaricus campestris* von MÜNTZ festgestellte Wasserstoffbildung führt Vf. auf Grund seiner Unterss. auf eine Tätigkeit von Bakterien zurück. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 178—88. 28/5. [15/4.] St. Petersburg. Botan. Inst. der Univ.)
BRAHM.

Ernst Heilner, *Zur Physiologie der Wasserwirkung im Organismus.* Wie die Unterss. des Vf. zeigen, übt das Wasser, wenn es in abundanter Menge dem (hungrigen) Organismus zugeführt wird, eine spezifisch-dynamische Wrkg. im steigernden Sinne auf den Stoffumsatz im Körper aus, und zwar so, daß in erster Linie nicht das W. selbst, sondern Eiweiß u. Fett u. vielleicht zu Beginn des Hungers, solange noch Reservekohlehydrate da sind, auch diese in erhöhter Menge zersetzt werden. Wird das W. mit anderen Nahrungstoffen, also nicht abundant gegeben, so zeigt es die spezifisch-dynamische Wrkg. nicht. (Ztschr. f. Biologie 49. 373—91. Juni. München. Physiol. Inst.)
ROMA.

Emil Starkenstein, *Über die Wirkung des Hydroxykaffeins und anderer Methylharnsäuren.* Vf. faßt die Resultate seiner Unters. in folgenden Punkten zusammen. Harnsäure wirkt beim Kaninchen diuretisch u. in größeren Gaben leicht schädigend auf die Nieren. — 3- und 7-Monomethylharnstoff sind Erregungsgifte für das zentrale Nervensystem und haben vorübergehend Anurie, später Polyurie und den Tod zur Folge. — 1,3-Dimethylharnsäure wirkt leicht diuretisch ohne Schädigung des Organismus. — 1,3,4-Trimethylharnsäure (Hydroxykaffein) ruft eine bedeutende Diurese hervor u. schädigt auch bei Verabreichung der nötigen großen Einzelgaben den Organismus nicht. — Ein unbedingter Parallelismus zwischen Nerv-Muskelwrkg. und Diurese besteht in der Puringruppe nicht. — Ferner zeigen die Unterss., daß das Hydrokaffein aus dem Tierkörper unverändert ausgeschieden

wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 27—47. 26/6. Prag. Pharmak. Inst. der deutschen Univ.)

ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Marino und G. Sericano, Über die verschiedenen hydrolytischen Wirkungen eines einzigen Enzyms. Verschiedene Beobachtungen führen zu der Annahme, daß ein einziges Enzym gleichzeitig mehrere hydrolytische Wirkungen hervorbringen kann, die man bisher verschiedenen Enzymen zuschrieb. Die Vff. suchen zunächst, die *Invertase* frei von *Maltase* darzustellen. 20 kg frische Bierhefe werden gewaschen, etwas ausgepreßt, mit W. angerührt, unter Rühren in die neunfache Menge 95%ig. A. gegossen, der Nd. gepreßt und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die trockene Substanz (200 g) wird mit Glaspulver und mit thymolgesättigtem W. angerührt und nach der Digestion stark ausgepreßt; die Fl. im Vakuum auf die Hälfte eingedampft und in die fünffache Menge 96%igen A. gegossen, der Nd. filtriert und getrocknet. Nach dem Lösen in wenig W. und Filtrieren wird acht Tage unter häufigem Wechsel des thymolhaltigen Wassers dialysiert. Dann wird wieder im Vakuum auf $\frac{1}{5}$ des Volumens kons., in A. gegossen und der Nd. getrocknet, bis man eine vollständig wasserlös. Substanz erhält (5 g), die α -Methylglucosid nicht mehr zersetzt. Die *Maltase* ist in 90%ig. A. besser l. als die *Invertase*. Die reinweiße, leichte und ll. *Invertase* hydrolysiert Rohrzucker, aber weder α -Methylglucosid noch Maltose, noch Milchsucker oder Salicin, ist also frei von *Invertin* und von *Maltase*. Mit *Amygdalin* entsteht nach wenigen Stunden eine Lsg., welche FEHLINGsche Lsg. reduziert, ohne die HGN-Rk. zu geben; Benzaldehyd entsteht im Verlauf einiger Tage in geringer Menge. Nach 8 Tagen läßt sich ein mit dem E. FISCHERSchen identisches *Amygdonitrilglucosid* extrahieren, wie man es durch die Einw. von *Maltase* auf das *Amygdalin* erhält. Die reine *Invertase* hat also die Fähigkeit, aus dem *Amygdalin* eine einzige Glucosegruppe abzuspalten. Das Disaccharid im *Amygdalin* muß also von der gewöhnlichen Maltose verschieden sein. Da ein und dasselbe Enzym in verschiedenen konstituierten Disacchariden Hydrolyse hervorrufen kann, ist die Existenz spezieller Enzyme, wie *Trehalase*, *Melibiose*, *Melicitase*, *Gentiobiose*, sehr wenig wahrscheinlich. Reversible Rkk. sind bei Enzymen bisher noch nie mit Sicherheit konstatiert worden, wenn die Enzyme wirklich wohl definiert waren. (Gaz. chim. ital. 37. I. 45—51. 12/2. 1907. [Aug. 1906.] Genua. Lab. f. pharm. Chem. a. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Ritter, Über Kugelhefe und Riesenzellen bei einigen *Mucoraceen*. Die B. von Kugelhefe läßt sich künstlich nachahmen, wenn man *Mucor racemosus* in einer Lsg. von 1% Pepton, 0,1% Kaliumphosphat, 0,05% $MgSO_4$, 0,5% Citronensäure u. 9,25% NaCl züchtet (vgl. KLEBS, Die Bedingungen der Fortpflanzung bei einigen Algen und Pilzen, 1896). Die Kombination von Citronensäure und anorganischem Salzsäure ruft sehr starke Giftwirkung hervor. — *Mucor racemosus* bildet in einer Lsg. von 3% Traubenzucker, 1% Ammoniumcitrat und 6% Citronensäure Riesenzellen von gewaltigen Dimensionen bis 800 μ , *Mucor spinosus* solche von 650 μ Länge und 400 μ Breite besonders gut in zuckerhaltigen Lsgg. mit anorganischem Ammoniumsalzen als Stickstoffquelle u. geringen Mengen organischen SS. oder minimalen Zusätzen von HCl oder HNO_3 (0,005-n.) Offenbar sind die H-Ionen direkt an der B. der Riesenzellen beteiligt, doch bildet *Mucor racemosus* solche auf bestimmten Nährlsgg. auch ohne Säuresatz. Bringt man die Riesenzellen in Lsgg., die entweder keine S. oder ein organisches Ammoniumsalz, bzw. Pepton enthalten, so keimen sie wieder zu Mycelfäden aus. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 255—65. 26/6. [29/5.] Nowo-Alexandria. Inst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) MEISENHOFER.

H. Will, Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen. (III. Mitteilung.) Kurze Übersicht über die morphologischen und physiologischen Eigenschaften 15 bereits früher (Ztschr. f. ges. Brauwesen 28. 265; 29. 241; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 1; C. 1903. I. 1429; 1906. I. 1625; II. 1658) beschriebener Arten nicht Sporen bildender Sproßpilze. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 329—35. 14/6. 347 bis 352. 21/6. 357—59. 28/6. 370—72. 6/7. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

MEISENHEIMER.

Hugo Kühl, Über Wachstumserscheinungen von Aspergillus und Penicillium auf verschiedenen Nährböden. Beide Schimmelpilze entwickeln sich noch, wenn auch langsam, auf 40% Glycerin haltenden Nährlagg.; geringer Zusatz von S. begünstigt das Wachstum. Das Gewebe der Kartoffel wird von Aspergillus sehr stark, von Penicillium weniger, von Rosapilz kaum angegriffen. Auf Citronen, namentlich auf dem Fruchtfleisch, gedeihen die beiden erstgenannten Arten sehr gut; die davon befallenen Früchte besitzen ein sehr starkes Aroma. Auf Butter entwickeln sich beide Pilze bei Ggw. einer Glycerin oder Hühnereiweiß enthaltenden Nährlag. unter Erzeugung eines eigenartigen Geruches. Cera flava und Paraffin wird von Penicillium nicht, nur ersteres von Aspergillus angegriffen. Liquor Kali arsenicosi ist ein schlechtes Nährmedium für beide Pilze. (Pharmaz. Ztg. 52. 487—88. 12/6.)

MEISENHEIMER.

Hugo Kühl. Zur Kenntnis der auf Feigen vorkommenden Bakterien. Von Smyrnafeigen wurden 2 Bakterienarten isoliert, die auf Bouillongelatine intensiven Leimgeruch entwickelten. Die eine bestand aus leichtbeweglichen u. nicht sporenbildenden, dünnen Stäbchen, die andere, ebenfalls bewegliche, aber plumpere Stäbchen, bildete im hängenden Tropfen binnen 6 Tage Sporen. (Pharmaz. Ztg. 52. 512. 19/6.)

MEISENHEIMER.

Robert Lauterborn, Eine neue Gattung der Schwefelbakterien (Thioploca Schmidlei nov. gen. nov. spec.) Die neue Bakterie findet sich im Untersee des Bodensees in 15—20 m Tiefe im Schlack. Die beweglichen, zu Bündeln vereinigten Fäden von beghiatoa-artigem Habitus enthalten reichlich Schwefel u. sind von weit abstehenden, farblosen, bis 160 μ dicken und mehrere cm langen Gallertschläuchen umhüllt. Die einzelnen Zellen sind 5—9 μ dick, 1—1½ mal so lang. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 238—42. 26/6. [19/5.] Ludwigshafen a. Rhein—Heidelberg.)

MEISENHEIMER.

A. v. Adelloff, Etwas über die Lebensdauer der Milchsäurebakterienkulturen auf Gelatine, 13 Monate lang im zerstreuten Tageslicht in luftdicht verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, besaßen noch die Fähigkeit, Milch zu säuern und zum Gerinnen zu bringen: Bei 85° pasteurisierte Milch, mit den Kulturen geimpft, gerann nach 20 Stunden und ergab ein festes Koagulum ohne Molken mit schwach saurem Geschmack u. gutem Aroma. (Milch-wirtschaftl. Zentralblatt 3. 233—35. Juni.)

MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kotzin, Über kondensierte und konservierte Milch. Kondensierte Milch wird entweder unter Zusatz von 10—12% Rohrzucker (Schweizer Milch) oder ohne solchen Zusatz (amerikanisches Verf.) durch Eindampfen von Milch im Vakuum auf ¼ oder ¼ ihres Volumens hergestellt. Nach dem Verf. von SCHERF-DRENKHAN wird eine sterilisierte konzentrierte Milch von großer Haltbarkeit hergestellt. Das Eindampfen geschieht hiernach nur bis zur Hälfte oder bis zu einem Drittel des ursprünglichen

Volumens, und es wird dann die eingedickte Fl. nach dem Einfüllen in hermetisch verschließbare Blechbüchsen bei 120° sterilisiert. Die nach den beiden letzten Verff. hergestellte kondensierte Milch schmeckt etwas nach angebrannter Milch, während die in 4 bis 4,5% W. gelöste Schweizermilch einen angenehmen, aber süßeren Geschmack, als er gewöhnlicher Milch eigen ist, besitzt.

Vf. zeigt dann noch an einigen aus dem „König“ entnommenen Analysenzahlen die schwankende Zus. derartiger Erzeugnisse und bespricht die Unters. derselben auf ihren Gehalt an W., Fett, N, Asche, Milch- und Rohrzucker, Konservierungsmitteln u. Schwermetallen nach den üblichen Verff. (Rev. intern. des falsific. 20. 34—37. März-April. Moskau. Lab. d. Stadt. Übers. GOUREWITSCH.) RÜHLE.

H. C. Sherman, W. N. Berg, L. J. Cohen und W. G. Whitman, *Ammoniak in der Milch und dessen Bildung durch die Proteolyse unter dem Einfluß starker Antiseptica*. Vf. untersuchten eine große Reihe von Milchproben, wie solche in New-York verkauft wird, und fanden einen mittleren Gehalt von 0,0004%, vorgebildetes Ammoniak und 0,0003% Spaltungsammoniak. Der Gehalt an Ammoniak ist in abgestandener Milch höher. Ein Zusatz von 3% Chlf. und 0,10% Formaldehyd verlangsamt wohl, aber verhindert die Proteolyse nicht, wodurch die Ammoniakbildung bedingt wird. Je reiner eine Milch ist, desto geringer ist der Einfluß der Antiseptica auf die Ammoniakbildung. (Journ. of Biol. Chem. 3. 171—75. Mai. [12/4.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.) BRAHM.

Julius Mayer, *Französische Weine in Deutschland*. Das geringe Herbstertragnis des vergangenen Jahres hat eine beträchtliche Einfuhr ausländischer, insbesondere französischer Weißweine im Gefolge gehabt. Vf. hat 93 Proben solcher Weine, die ihm sämtlich als „naturrein“ bezeichnet worden waren, untersucht und stellt die dabei erhaltenen Ergebnisse in einer Tabelle zusammen. Die Zahlen zeigen, und der Geschmack der Weine bestätigt es, daß die meisten dieser zur rationellen Weinverbesserung bestimmten Prodd. selbst der Verbesserung dringend bedürftig sind, trotzdem sie aus einem von der Natur begünstigten Weinbaugebiete stammen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 229—31. 30/6. [17/6.] Landau i. Pf.) RÜHLE.

E. Rousseaux, *Einfluß des Gefrierens und Wiederauftauens des Weines auf seine Zusammensetzung*. Vf. hat durch Vers. festgestellt, daß ein Naturwein von n. Zus. durch Gefrieren und Wiederauftauen nicht derart in seiner Zus. verändert wird, daß er in den Verdacht kommen könne, einen Zusatz von A. erhalten zu haben. Anders ist dies bei gesuckerten und bei gespritzten (mouillierten) Weinen, deren von der normalen abweichende Zus. nach dem Gefrieren leicht in erhöhtem Maße hervortritt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 240—42. 15/6. Stat. agron. de l'Yonne.) RÜHLE.

Emile Kohn-Abrest, *Über giftige Gemüse*. Nach einem kurzen Überblick über Giftwirkungen verschiedener Pflanzenteile, insbesondere solcher, die HCN zu entwickeln vermögen, geht Vf. etwas näher auf das V., die Zubereitung zum Genuß und die Verarbeitungsweisen des Maniok ein, dessen Wurzel in den heißen Gegenden Südamerikas seit langem von den Eingeborenen zu Cassawabrot und zu Tapioka verarbeitet wird. (Rev. intern. des falsific. 20. 25—26. Jan.-Febr.) RÜHLE.

Pierre Fauvel, *Einige Versuche über den Nährwert verschiedener Brotsorten*. Um sich ein Urteil über die vermeintlichen Vorzüge „ganzen Brotes“ bilden zu können, hat Vf. wiederholt Verdauungsversuche mit 3 Sorten Brot an sich selbst angestellt. Er benutzte dazu Weißbrot aus bestem Mehle, ferner Kommisbrot und ganzes Brot, d. i. Brot aus Mehl ganzer Körner, also einschließlich der feim

gemahlenen Kleie, und Zusatz von etwa $\frac{1}{2}$ Roggen. Dieses Brot entspricht etwa dem Grahambrot. Die Vorzüge des „ganzen Brotes“ werden gefunden in seinem gegenüber dem Weißbrot höheren Gehalte an N-Substanz und im Vergleiche mit den beiden anderen Arten Brot an P_2O_5 , es wird dabei aber übersehen, daß diesem höheren Gehalte an N-Substanz und P_2O_5 auch eine höhere Aufnahmefähigkeit des Körpers hierfür entsprechen muß, wenn er einen Vorzug des Brotes bedingen soll.

Die Verdauungsverss. wurden derart angestellt, daß Vf. je eine Woche lang täglich 400 g einer der 3 genannten Brotarten genoß, neben einer sonstigen, sich während der 3 Versuchswochen nach Art und Menge gleichbleibenden Nahrung. Es wurde dann die täglich ausgeschiedene Menge Harn, dessen Acidität, Gehalt an Harnstoff, Xanthinstoffen, Harnsäure und P_2O_5 bestimmt. Die Best. der Xanthinstoffe geschah nach dem Verf. von HAYCRAFT-DENIGÈS und der Harnsäure nach FOLIN u. SHAFFER. Die Ergebnisse dieser Verss. sind, daß das „ganze Brot“ hinsichtlich seines Nährwertes hinter den beiden anderen Brotarten zurücksteht, u. daß das Kommisbrot das Weißbrot übertrifft, ohne dabei die Unsutrzlichkeiten „ganzen Brotes“ zu zeigen.

Der hohe therapeutische Wert „ganzen Brotes“ wird durch diese Ergebnisse nicht geschmälert; nur darf seine Eignung, Verstopfungen des Verdauungsweges zu beheben, keinen Grund abgeben, es nun auch als nahrhafter als anderes Brot hinzustellen. (Rev. intern. des falsific. 20. 19—20. Jan.-Febr. Angers.) RÜHLE.

A. Nestler, *Über sogenannten capsaicinfreien Paprika*. Bei Entscheidung der Frage, auf welche Weise Paprika die ihm eigentümliche Schärfe verloren haben kann, ist zu berücksichtigen, 1., daß aus n. Früchten vor dem Mahlen die Fruchtscheidewände, die Träger der Capsaicindrüsen, entfernt worden sein können, — 2., daß Zuchtformen, die kein oder sehr wenig Capsaicin enthalten, vorliegen, — 3., daß n. Paprika zum Zwecke der Gewinnung des Capsaicins extrahiert worden ist. Im ersten Falle könnte es sich um Rosenpaprika handeln, der in Ungarn nur aus den äußeren Membranen der Früchte hergestellt wird und trotzdem noch genügend Schärfe besitzt. In einem solchen Erzeugnis sind dann u. Mk. die Fragmente der Samen und Fruchtscheidewände nicht zu erkennen. Zu 2. ist zu bemerken, daß „milde“ Paprikasorten (Speise- und Einlegepaprika) seit längerer Zeit gesüchtet werden; sie besitzen aber noch immer eine bedeutende, sofort merkbare Schärfe. Eine Art, die ein ganz geschmackloses Pulver gäbe, ist bis heute noch nicht bekannt geworden.

Dem Vf. hat nun ein gepulverter Paprika vorgelegen, der, nach seinen äußeren Eigenschaften zu urteilen, nicht verdächtig war, aber wegen seiner Geschmacklosigkeit völlig frei von Capsaicin zu sein schien, während er, wie Vf. nachgewiesen hat, nur capsaicinarm war. Da er außerdem die Fragmente von Samen und Fruchtscheidewänden u. Mk. erkennen ließ, so entfallen bei seiner Beurteilung die oben unter 1. und 2. angegebenen Möglichkeiten, und es kann nur die dritte in Betracht kommen. Vf. ist der Ansicht, daß es sich hierbei um eine ganz gewöhnliche Verfälschung handelt: vermutlich zur Herst. von Verstärkungssensen wird Paprika flüchtig mit A. extrahiert, u. der wieder getrocknete Rückstand wird in den Handel gebracht, um zu weiteren Verfälschungen durch Vermischen mit n. Paprika zu dienen, da er wegen seiner Geschmacklosigkeit nicht direkt als Gewürz verwertbar ist. Ein mkr. u. chemischer Nachweis einer solchen Verfälschung n. Paprikas erscheint umso mehr ausgeschlossen, da man selbst einen flüchtig extrahierten Paprika weder an seinen äußeren Eigenschaften, noch auf mkr. u. chemischem Wege (vgl. auch KÁZÍÁN, S. 90) mit Sicherheit als solchen erkennen kann. Eine Vermischung von Paprika (*Capsicum annum*) mit Cayennepfeffer (*C. fastigiatum*) kann u. Mk.

nachgewiesen werden, da dieser einige Unterschiede im anatomischen Bau gegenüber jenem zeigt, indes ist es auch in einem solchen Falle mkr. und wohl auch chemisch nicht möglich, nachzuweisen, ob hierzu etwa ein extrahierter Paprika-gedient habe. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 739—44. 15/6. Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHLK.

Mineralogische und geologische Chemie.

Federico Millosevich, *Bemerkungen zur Mineralogie Sardiniens. Hämatit von Padria*. Vf. berichtet über ein neues V. von vulkanischem Hämatit, der wie die anderen Hämatite nur verhältnismäßig wenig einfache Formen und Kombinationen aufweist. Die Base {111} herrscht vor, ferner sind die Formen {100} {101} {110}, sowie die Kombinationen {111} {100}; {111} {100} {101}; {111} {100} {110} {101}. Bestiglich der weiteren Beschreibung der Krystallformen sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 884—89. 19/5. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

P. de Wilde, *Über den Ursprung des Petroleums und seiner Derivate*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 558—80. — C. 1907. II. 177.) BLOCH.

Roman ZALOZIECKI und Joachim HAUSMANN, *Zur Kenntnis des Torfwachses*. Bei der Dest. von A. durch ein mit Torf gefülltes Rohr wird eine wachsartige M. ausgesogen, die durch Ä. in zwei Körper geteilt werden kann. Das löslichere dunkelgrüne, nach Honigwachs riechende Wachs lieferte bei der Verseifung mit NaOH eine S., F. 184° (bei 145° weich werdend), und einen A., F. 124—130°. Den gleichen A. gab das in Ä. unl. Wachs, während die zugehörige S. über 260° noch nicht schmolz. Die erste S. hat nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. die Formel: $C_{12}H_{22}O_8$, letztere $C_{11}H_{20}O_7$, während die Daten für die Alkohole auf die Formel: $C_{20}H_{40}O_4$ hinweisen. Vff. erörtern weiter die *Erdöltheorie* von POTONIE, O. N. WITT und STAHL, sowie von KRÄMER u. SPILKER, die auf Grund ihrer Unters. des Torfwachses die Diatomaceenhypothese aufstellten. Während KRÄMER u. SPILKER ein in Pflanzen gebildetes Urwachs annehmen, glauben Vff. wegen der Ggw. vieler in Pflanzensubstanzen nicht nachgewiesener toniger Substanzen eher ein durch Zers. von Pflanzensubstanzen in späterem Stadium entstandenes Prod. im Torfwachs annehmen zu sollen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1141—43. 5/7. 1907. [14/12. 1906.] Landesversuchsanstalt f. Petroleumindustrie. Lemberg.) LÖB.

B. NASINI, F. Anderlini und M. G. Levi, *Über die Radioaktivität der borsaurehaltigen Dampfquellen in Toscana und über die Menge der in ihnen enthaltenen Emanation*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 218—26. — C. 1905. II. 1072.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. NASINI und M. G. Levi, *Radioaktivität einzelner vulkanischer Produkte des letzten Vesuvausbruchs (April 1906) und Vergleich mit der Radioaktivität älteren Materials*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 226—33. — C. 1907. I. 296.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

Kurt Steinbock, *Heisefektmesser Monopol*. In Ergänzung eines Berichtes von WIGERSMA über App. zur Unters. von Rauchgasen (Chemisch Weekblad 1. 859; C. 1904. II. 622) wird ein neuer automatischer Rauchgasuntersuchungsapparat be-

schrieben, als dessen Vorzüge unter anderem genannt werden: Vollständige Absorption ohne Zusammenpressung der Gase vor und nach der Absorption, genaue Registrierung, Abfuhr des analysierten Gases, ohne daß es zu dem frischen Gas zurückkehrt, Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen, geringe Zerbrechlichkeit, Abwesenheit von Kautschukverbb., leichte Reinigung, Wegfallen des Einstellens der Absorptionsflüssigkeit. (Chemisch Weekblad 4. 348—51. 25/5. Frankfurt a/M.-Sachsenhausen.)

LEIMBACH.

O. Gasparini, *Über Oxydationen bei quantitativen Analysen mittels Elektrolyse.*

Da die Prodd. der Elektrolyse der HNO_3 sehr stark oxydierende Eigenschaften besitzen, suchte Vf. hierauf ein neues Oxydationsverf. für die Analyse zu begründen. Die App. werden von MARTIN WALLACH Nachf., Cassel, in 4 verschiedenen Formen hergestellt. Ein zylindrisches Gefäß von ca. 1500 ccm mit Halsöffnung (ca. 4,5 cm weit), in die ein mit kugelförmigen Erweiterungen versehenes Kühlrohr eingeschliffen ist (für toxikologische Unters. und Bodenanalysen); zu beiden Seiten der großen Öffnung befindet sich je ein kleinerer Schliff für die Elektrodenröhre; die Elektrodenbleche (5—8 qcm) werden durch die große Öffnung eingeführt und dann mit den Drähten verbunden (je größer diese, desto schneller die Oxydation). Da bei Wechselstrom Pt in Lsg. geht, muß Gleichstrom (8—10 Volt) verwendet werden.

Bei einer anderen Form (zu 75 und 200 ccm) sind die Elektroden horizontal am Boden eingeschmolzen (die untere ist konvex, damit die dort sich sammelnden Gasblasen beim Aufsteigen die Fl. durchmischen). In die Halsöffnung ist ein gebeltes Rohr mit Hahndrüse (für HNO_3) auf der einen und Kugelrohr auf der anderen Seite eingeschliffen. In das Kugelrohr bringt man W. zur Aufnahme der Dämpfe. (Zur Best. von S in organischen Substanzen, Mineralien, zur Analyse von Wein, Getreide, Düngemitteln.)

Bei einer weiteren Form (für flüchtige Substanzen, wie Thiophen, Senfö, Allylsulfid, Petroleum) ist noch ein zweites Oxydationsgefäß für 10—15 ccm rauchende HNO_3 eingeschaltet. (Chem.-Ztg. 31. 641. 26/6.)

GROSCHUFF.

M. R. Moffatt und H. S. Spiro, *Einfache colorimetrische Bestimmung des Bleies im Trinkwasser.* Vf. wurden durch die Beobachtung von BRADLEY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 29. 326), daß Hämatocylin geringe Spuren Cu anzeigt, veranlaßt, auch das Verhalten anderer Metalle zu Hämatocylin zu prüfen, und fanden dabei, daß auch Bleisalze mit Hämatein blaue Verb. geben. Da Cu und Zink, die ebenfalls blaue Färbungen geben, im Trinkwasser selten vorhanden sind, kann Pb darin infolge der großen Empfindlichkeit (1 Teil Pb in 2000000 Teilen W.) der Rk. colorimetrisch nachgewiesen werden. $\frac{1}{3}$ —1 ccm frisch bereitete Hämateinlsg. ($\frac{1}{3}$ g in 1 l h. W.; mit saisfreiem W. klars Rot) wird zu 100 ccm Trinkwasser gegeben; zum Vergleich dienen genau eingestellte Pb-Lsg., bzw. saisfreies W. Bei konz. Pb-Lsg. fällt die Hämateinverb. als schwarzblauer, flockiger Nd., der sich leicht filtrieren läßt, ohne das Filtrierpapier anzufärben, und beim Veraschen im Porzellantiegel (Glasur wird angegriffen) metallisches Pb gibt.

Verhalten anderer Salze: Kaliumantimoniat, K_2SbO_3 , kirschrot, Kaliumdichromat schwarzbraun, Salmiak gelb, Natriumsulfat gelb, Alaun violett, Eisennitrat schwarz, Ferrocyanalkium purpurrot, Chromalaun gelbbraun, Magnesiumsulfat gelbrot, Silbernitrat braun, Mercurinitrat gelb, Wismutnitrat violett, Nickelnitrat braun, Zinnchlorür violett; Natriumnitrat, -acetat, -arseniat gaben kein Resultat. (Chem.-Ztg. 31. 639. 26/6. Providence, U. S. A.)

GROSCHUFF.

A. Hubert und F. Alba, *Nachweis des Arsens, Kupfers, Bleies und Zinks in*

Wein. Zur Zerstörung der organischen Substanzen lassen Vff. 100—1000 ccm mit 20 Vol.-% HNO_3 versetzten Wein zu 20—50 ccm sd. H_2SO_4 , die sich in einem schräg stehenden Kjeldahlkolben von 200 ccm Inhalt befindet, Tropfen für Tropfen hinzutreten. Das Erhitzen muß derart geregelt werden, daß nie eine größere Menge Fl. im Kolben vorhanden ist, als der angewandten Menge H_2SO_4 entspricht. Die Zers. der organischen Substanz geht dann ohne Verlust glatt von statten und beansprucht keine besondere Überwachung, selbst nicht bei zuckerreichen Weinen. Ist der Wein zersetzt, was bei 250 ccm höchstens 40 Minuten, bei 1 l etwa 2—3 Stunden dauert, so werden einige Tropfen HNO_3 zugefügt und weiter erhitzt, bis noch 5—10 ccm Fl. verbleiben. Nach dem Erkalten fügt man das gleiche Volumen W. hinzu.

Auf As wird nun wie üblich im MARSHschen App. geprüft. Cu und Pb werden, wenn vorhanden, elektrolytisch niedergeschlagen, und es wird hierbei der Strom so geleitet, daß die Pt-Spirale zum negativen, die Pt-Schale zum positiven Pole wird. Cu ist dann ohne weiteres an der Spirale zu erkennen, und Pb hat sich als PbO_2 in der Schale niedergeschlagen und ist mittels eines Tropfens einer Lsg. von 0,5 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 100 ccm W. + 10 ccm Essigsäure am Eintritt einer blauen Färbung zu erkennen. Auf Zn kann in der nach dem Abscheiden des Cu und Pb verbleibenden Lsg. in üblicher Weise geprüft werden. Es sind nach diesem Verf. noch 0,1 mg As, 0,05 mg Cu, weniger als 0,01 mg Pb und als 1 mg Zn nachzuweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 230 bis 237. 15/6.) RÜHLE.

F. Hart, Ein kleiner Beitrag zur Chemie der Steinkohlen. (Forts. von Chem.-Ztg. 30. 1204; C. 1907. I. 190.) Feingepulverte Steinkohle, mit h., absol. A. digeriert, nimmt eine nur schwach gelbliche Farbe an, und es löst sich nur wenig auf. Mit n., alkoh. KOH entsteht eine tiefdunkelbraune Lsg., die nach Zusatz überschüssiger HCl eine braune Substanz (bläht sich beim Erhitzen unter Entweichen eines brennbaren Gases und eines gelblichen Öles stark auf; wl. in h., absol. A., leichter in h., alkoh. KOH, teilweise u. mit dunkelroter Farbe in CHCl_3) in dicken Flocken absetzt. Je größer der Gehalt der Kohle an der mit absol. KOH extrahierbaren Substanz, desto stärker auch die Festigkeit der Steinkohle, sich beim Erhitzen im geschlossenen Tiegel aufzublähen. Nach der Behandlung mit alkoh. KOH hat der Rückstand diese Fähigkeit eingebüßt. (Chem.-Ztg. 31. 640. 26/6.) GROSCHUFF.

M. Emm. Pozzi-Escoot, Anwendung einiger Reaktionen der Erdalkalien mit Schwermetallen, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, bei der mikrochemischen Analyse. Vff. macht von der Fähigkeit des Zn, Cd, Co, Cu und Ni, mit Ca salzähnliche, krystallisierende, unl. Verb. zu bilden, beim Nachweise dieser Metalle Gebrauch. Es werden 50 ccm einer Lsg., die höchstens 1 mg der Substanz enthält, mit 1—2 ccm NH_3 und dann mit 15—20 ccm Kalkwasser versetzt; von einem etwa entstandenen Nd. wird abfiltriert, das Filtrat zum Kochen erhitzt und sofort 1 Tropfen davon auf einen Objektträger gebracht. Nach 1—2 Minuten lassen sich u. Mk. die für jede Verb. charakteristischen Krystalle erkennen. Eine auf der Oberfläche des Tropfens entstandene Trübung von CaCO_3 , kann mittels eines Pt-Drahtes entfernt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 237—39. 15/6. Lima. Escuela nacional di agricultura y veterinaria. Lab. de quimica.) RÜHLE.

John Jacob Fox, Trennung des Cadmiums vom Zink als Sulfid in Gegenwart von Trichloressigsäure. Eine bequeme Trennungsmethode des Cadmiums vom Zink als Sulfid beruht auf der Verwendung von Trichloressigsäure. Es sollen wenigstens 10 g der S. in 100 ccm Lsg. vorhanden sein, doch können wesentlich höhere Konzentrationen ohne Störung der Fällung angewendet werden, denn 0,005 g Cd in

100 cem Lsg. werden noch in Ggw. von 30 g S. quantitativ gefällt. Für die vollständige Trennung des Cd vom Zn sind, falls letzteres im Überschuß vorliegt, zwei Fällungen notwendig, da dann Zn in den Nd. geht. Ist die große Menge von Trichloressigsäure bei der Verarbeitung des Filtrats hinderlich, beispielsweise im Gange einer qualitativen Analyse, so nimmt man zuerst in 1%ig. HCl eine partielle Trennung vor, löst den Sulfidniederschlag wieder, neutralisiert, setzt Trichloressigsäure hinzu, verd. u. leitet H_2S ein. Aus 50%ig. Trichloressigsäure fällt CdS erst nach Zusatz von etwas NH_3 . (Proceedings Chem. Soc. 23. 147. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 964—67. Juni. Government Lab.)

FRANZ.

Edmund Knecht, *Eine empfindliche Reaktion auf Titan*. Bei der Verwendung des Titanchlorids zur Best. von Farbstoffen (KNECHT und HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1549; 38. 3318; C. 1903. II. 145; 1905. II. 1512) veranlaßt, fand Vf., daß Ti in folgender Weise mit großer Empfindlichkeit (0,000 04 g Ti) nachgewiesen werden kann. Das zu prüfende Gemisch (Kiesel- und Titansäure) wird mit wenig verd. HCl (1 : 1) und etwas Zn-Blech erwärmt, u. die Lsg. nach einiger Zeit vorsichtig in eine erwärmte, wss. Lsg. von ca. 0,5 g Seignettesalz, welche durch eine geringe Menge Indigolsg. gerade eben blau gefärbt ist, hineingegossen. Die blaue Farbe verschwindet, kommt aber beim Schütteln wieder. Größer ist die Empfindlichkeit (0,000 01 g Ti) bei Verwendung von Methylenblau (am besten ohne Seignettesalz) statt Indigo. (Chem.-Ztg. 31. 639. 26/6. Manchester. Municipal School of Technology.)

GROSCHUFF.

J. Fiehe, *Über den Nachweis von Pferdefleisch in Fleisch- und Wurstwaren mittels der Präcipitatreaktion*. Vf. bespricht zunächst die von ihm bei der Herst. von Pferdeantiserum und bei dessen Prüfung auf Stärke und Brauchbarkeit befolgte Arbeitsweise. Was dann den Nachweis von Pferdefleisch in Wurst- und Fleischwaren angeht, so ist erste Bedingung für das Gelingen der Rk. neben einem hochwertigen, klaren Antiserum die Verwendung völlig klarer Fleischauszüge. Zur Darst. dieser werden nach sorgfältiger Entfernung des Fettes je 1 g des zu untersuchenden Objektes fein zerschnitten und im Reagensglase je nach der gewünschten Konzentration mit 10, 20 oder 40 cem physiologischer NaCl-Lsg., die 0,5% Carbonsäure enthält, versetzt und 12 Stunden im Eisschrank unter öfterem Schütteln aufbewahrt; hierauf wird durch Filtrierpapier Nr. 602 von SCHLEICHER und SCHÜLL filtriert. Zumeist werden klare Filtrate erzielt; liegt jedoch Fleisch vor, das bereits in Zers. übergegangen ist, so ist es nötig, die Auszüge noch durch ein Kieselgurfilter zu filtrieren. Als Kontrollsgg. sind noch gleiche Auszüge reinen Rind- und Pferdefleisches, bezw. reiner Rinder- und Pferdewurst herzustellen. Diese Auszüge werden zur Ausführung der Verss. mittels starker Capillaren in Gläschen von 8 cm Länge und 4 mm Breite gebracht. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zuerst das spezifisch schwerere Antiserum in die Röhrchen zu füllen und dann die Auszüge darüber zu schiechten. An der Berührungsstelle beider Fl. tritt dann der grauweiße Eiweißring klar und scharf zutage.

Die Anordnung der vom Vf. ausgeführten Versuchsreihen war die folgende:

Röhrchen	Nr. 1	erhielt	3	Tropfen	Wurstauszug	(Untersuchungsobjekt),
"	"	2	"	6	"	"
"	"	3	"	3	"	Auszug von reiner Rinderwurst,
"	"	4	"	3	"	" " " Pferdewurst,
"	"	5	"	3	"	physiologische NaCl-Lsg.

Die Röhrchen Nr. 1, 3, 4 und 5 enthielten bereits 3 Tropfen Antiserum; trat dann in den Röhrchen Nr. 1 und 4 die Rk. unter B. des Eiweißringes ein, so war

der Nachweis des Vorhandenseins von Pferdefleisch in der Wurstmasse erbracht. Handelte es sich um Unters. von Fleisch, so wurden statt der Wurstaussüge solche aus Rind- und Pferdefleisch als Kontrollagg. verwendet. Schwierigkeiten bereiteten gekochte Würste insofern, als ihre Aussüge infolge der mehr oder minder starken Koagulation des Eiweißes nur geringe Mengen von Eiweiß enthielten, und die Rk. infolgedessen teils ausblieb, teils nicht scharf eintrat.

Die Beobachtung der Rk. ist bei einer Konzentration der Aussüge von 1 : 40 (bei rohem Fleische) und von 1 : 10 oder 1 : 20 (bei Wurstwaren) nach 1 Stunde abzuschließen. Bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln ist Vf. imstande, 10% Pferdefleisch nachzuweisen, wie aus Verss. an bekannten Fleischmischungen hervorging. Bei Unters. gekochter Würste muß mit stärkeren Konzentrationen und mit einer längeren Beobachtungszeit gearbeitet werden. Wegen der Einzelheiten der Verss., wie auch der Unterss. von Handelswaren muß auf die dem Original beigegebenen Tabellen verwiesen werden. Vf. hat vielfach mit Pferdefleisch verfälschte Wurstwaren im Handel angetroffen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 744—51. 15/6. Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie der Univ.)

RÜHLE.

Otto Sachs, *Beitrag zur Beurteilung gelb gefärbter Cocosfette und Cocosfettpräparate*. Cocosnußfette in gelb gefärbtem Zustande erfahren gesetzlich sehr verschiedenartige Beurteilung. Vf. faßt sein Urteil dahin zusammen, daß die gelben, gereinigten Cocosfette, hart und weich, geschmeidig gemacht durch mechanische Knetung, noch als unverfälschte, einheitliche Naturfette aufzufassen sind, die dem Gesetzesbestimmungen vom 15. Juni 1897 nicht unterliegen, sofern die Deklaration der Färbung und der Herkunft aus der Cocosnuß richtig gegeben ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 160—62. Juli.)

ROTH-Cöthen.

H. D. Parodi, *Anormale Werte für die Konstanten der ägyptischen Butter und ihre Schwankungen im Laufe des Jahres*. In Ägypten übliche Fälschungen der Butter. An Hand eines ausgedehnten Untersuchungstoffes weist Vf. nach, daß die Werte für die VZ. etwa bei 230 liegen, sie schwanken bei den gegebenen Beispielen zwischen 228 und 238; die Ref. bei 40° (im ZEISSschen Refraktometer bestimmt) fällt nie unter 41,5; die R.-M.-Zahl ergibt den hohen Mittelwert von 37, sie fällt bei reiner Butter nie unter 32 und schwankt bei den Beispielen zwischen 36,75 und 43,51.

Die Schwankungen, denen diese Werte im Laufe des Jahres unterliegen, werden weniger durch die verschiedenen Rassen des Milchviehs, als durch den Futterwechsel bedingt. Während vom Desember bis Ende März eine intensive Grünfütterung stattfindet, die hauptsächlichste Futterpflanze während dieser Zeit ist eine Kleeart (*Trifolium Alexandrinum*), wird während der heißen Jahreszeit hauptsächlich Häcksel mit etwas trockenen Bohnen oder Baumwollölkuchen verfüttert. Während dieser von April bis November-Desember dauernden Periode hat Vf. die niedrigsten R.-M.-Zahlen beobachtet; sie fielen aber trotzdem nie unter 32. Entsprechend verhält sich die VZ. Die Verfälschungen der Butter werden in Ägypten ganz offenkundig und in größtem Umfange betrieben, hauptsächlich werden hierzu Margarine und Cocosfett benutzt. Vf. hat an verfälschter Butter R.-M.-Zahlen, die zwischen 16,3 und 22,81 liegen, gefunden. Zum Schlusse gibt Vf. noch die wichtigsten gesetzlichen Vorschriften für den Handel mit Butter an und einen Überblick über das durch die Verhältnisse bedingte weitläufige Strafverfahren. (Rev. intern. des falsific. 20. 16—19. Jan.-Febr.)

RÜHLE.

Bruylants, *Bestimmung der in Likören enthaltenen Essenzen*. Die Best. der Essenzen wird im Destillate vorgenommen entweder durch Titration der in PAc.

gelösten ätherischen Öle mit Br oder durch direkte Wägung der unter gewissen Bedingungen durch Eindunsten gewonnenen Essenzen. Erstere Best. ist anzuwenden bei Likören, die mit Hilfe einer einzelnen oder mehrerer ähnlichen Essenzen hergestellt werden (z. B. Anisette, Kümmel, Curaçao), letztere bei solchen Likören, die verschiedene, einander unähnliche Essenzen enthalten (z. B. Chartreuse, Benediktiner). Es wird derart verfahren, daß zunächst 200 ccm Likör mit 100 ccm W. versetzt und von diesem Gemisch 200 ccm abdestilliert werden; die Messungen der Volumina sollen bei 15° erfolgen. Nach der Best. des A.-Gehaltes des Destillates wird zur Ausführung des einen oder anderen Verfahrens geschritten.

1. Titrieren mit Br-Wasser. Als solches dient ein titriertes Br-Wasser, das 4 g Br u. 40 g KBr in 1 l enthält. Als Lösungsmittel wird ein „Motocarline“ berechneter PAe. (D. 0,680) benutzt; er wird zuvor mit etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens W. geschüttelt, dem so viel Br zugesetzt wurde, daß der PAe. eine gelbliche Färbung durch nicht gebundenes Br annimmt. Man überläßt ihn dann der Ruhe, bis völlige Entfärbung eingetreten ist, u. wäscht ihn von neuem mit W., um den gebildeten HBr zu entfernen. Ferner ist eine Vergleichslösung herzustellen, die den gleichen Gehalt an A. wie der zu untersuchende Likör, und eine bekannte, 1 g in 1 l nicht überschreitende Menge der diesen entsprechenden Essenz besitzt. Man löst zu dem Zwecke die nötige Menge Essenz zunächst in 100 ccm A. von 94° (z. B. bei der Unters. von Anisette von Bordeaux 0,5 g Essenz aus grünem Anis und 0,5 g Essenz aus Badian [Sternanis]), entnimmt davon 20 ccm und verdünnt durch Zusatz von W. und A. in geeignetem Verhältnis auf 200 ccm. Von der so gewonnenen Vergleichslsg. werden nun, wie oben angegeben, nach Zusatz von 100 ccm W. 200 ccm abdestilliert und beide alkoh. Destillate in gleicher Weise weiter untersucht. Je 100 ccm derselben werden in ein mit eingeschliflenem Glasstöpsel versehenes Meßgefäß gefüllt und 15 ccm des vorbehandelten PAe. und so viel W. hinzugefügt, daß die A.-Mischung ungefähr 25%ig wird; es wird wiederholt lebhaft geschüttelt und nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde NaCl (15–20 g) hinzugefügt, wodurch sich die gebildete Emulsion sofort klärt. Der abgeschiedene PAe. wird dann sorgfältig abgossen u. 10 ccm davon in einem mit eingeschliflenem Glasstöpsel versehenen Fläschchen von etwa 50 ccm Inhalt nach Zusatz von 10 ccm W. mit Br-Wasser bekannten Gehaltes titriert bis zur dauernden Gelbfärbung des PAe.

2. Best. durch Wägung. 10 ccm der PAe.-Lsg. der Essenzen werden in einen vorher gewogenen Erlenmeyer von etwa 30 ccm Inhalt übergeführt und in einem mit CaO versehenen Vakuumexsiccator verdunstet. Wenn die in diesem herrschende Temperatur, die infolge des Evakuierens gesunken war, wieder den früheren Stand erreicht hat, wird das Evakuieren eingestellt, nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde trockene Luft eingelassen und der Rückstand gewogen. Das Verf. ist, wie Vf. an Mischungen bekannten Gehaltes nachweist, genügend genau, und die nach den beiden angegebenen Verff. gewonnenen Werte sind einander sehr gleichwertig. Die Umrechnung der Analysenergebnisse auf den Gehalt des untersuchten Likörs an Essenzen ergibt sich von selbst. (Rev. intern. des falsific. 20. 37–40. März bis April.)

RÜHLE.

X. Rocques, *Analyse des Weines*. Vf. gibt eine eingehende Anleitung zur Unters. des Weins. Hervorzuheben hieraus ist, daß die Best. der nichtflüchtigen SS. durch Eintrocknen von 5 ccm Wein im Vakuum über konz. H_2SO_4 u. Titration des in W. wieder gelösten, gewogenen Trockenrückstandes geschieht. Die Menge der flüchtigen SS. ist aus der Differenz zwischen den gesamten und den nichtflüchtigen SS. zu berechnen. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf 1 l Wein bezogen. (Rev. intern. des falsific. 20. 11–14. Jan.-Febr.)

RÜHLE.

L. Mathieu, Über einige Verfahren der Weinanalyse. Vf. bespricht kurz einige Best. von Weinbestandteilen, die sich teils wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit für Massenuntersuchungen eignen, teils durch ihre Genauigkeit auszeichnen. Die Best. der flüchtigen SS. geschieht durch Abdestillieren derselben aus 10 ccm Wein und viermaliges Lösen des Rückstandes in W. u. Abdestillieren der Lsg.; ein Verf. erfordert nicht mehr als 10 Minuten Zeit und liefert für die Zwecke der Praxis genügend genaue Ergebnisse. Glycerin wird bestimmt durch Ausziehen des mit Kalkmilch eingedampften Weines mittels Essigäther, der nur das Glycerin löst. Zur Best. des Trockenrückstandes schlägt Vf. vor, das Eindunsten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur vorszunehmen, um der Zersetzung des Zuckers und der teilweisen Verflüchtigung des Glycerins vorzubeugen. Die Best. der SO_2 wird nach einem Verf. vorgenommen, das auf dem Titrieren der freien SO_2 durch Jod und dem Schützen der gebundenen SO_2 durch Na-Arsenit beruht; schließlich wird nach dem Verf. von HAAS als BaSO_4 gewogen. Aus der Menge der gebundenen SO_2 berechnet sich weiter die Menge der an diese gebundenen Aldehyde als Acetaldehyd. Ferner gibt Vf. noch Anweisungen zur Best. färbender Substanzen, freier Mineralsäuren und von Cu in Wein. (Rev. intern. des falsific. 20. 42—43. März-April. Beaune. Stat. oenolog. de Bourgogne.) RÜHLE.

P. Bauer, Aus der Praxis eines Brauereichemikers. Zur „1000-Korngewichtsbest.“ bedient sich Vf. eines im Original abgebildeten, mit Deckel versehenen Zählbrettes, das im wesentlichen aus einer glatten Gummiplatte mit 500 Löchern besteht, in welch' letztere die Gerste sehr leicht hineingleitet; jedes Doppelkorn wird dem Auge sofort sichtbar. Zur Entleerung wird das Brett mit dem Deckel verschlossen und umgestürzt; die Körner fallen aus den Löchern der Gummiplatte heraus u. können leicht zur Wägung gebracht werden. (Webschr. f. Brauerei 24. 165—66. 30/3. Breslau. Lab. d. Brauerei E. HAASE.) MEISENHEIMER.

O. Neumann, Tausendkorngewichtsbestimmungen mit dem Zählbrett der Brauerei E. Haase, Breslau. (Vgl. das voranstehende Ref.) Die Anwendung des Zählbrettes gestattet eine schnelle u., wie durch Vergleich mit der bisher üblichen zeitraubenden Methode des direkten Auszählens mit der Hand (vgl. L. KIESSLING, Ztschr. f. ges. Brauwesen 29. 17; C. 1906. I. 591) festgestellt wird, auch hinreichend zuverlässige Best. des für die Beurteilung der Gerste äußerst wichtigen Tausendkorngewichtes. (Webschr. f. Brauerei 24. 304—5. 8/6. Berlin. Stickstofflab. d. Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.) MEISENHEIMER.

Carl Bergsten, Methode zur Bestimmung der Rohmaltose im Bier. Zu 50 ccm kochender FEHLINGScher Lsg. (= 0,389 g Maltose) wird eine abgemessene Menge von CO_2 möglichst befreites Bier gegeben, 4 Minuten gekocht u. filtriert; das Filtrat wird mit Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft. Bei bekanntem wirklichen Extraktgehalt des Bieres lassen sich die annähernd erforderlichen ccm Bier aus einer beigegebenen Tabelle entnehmen; es genügen dann im allgemeinen 2 Vers. zur Erzielung eines befriedigenden Resultates. (Webschr. f. Brauerei 24. 321—22. 15/6.) MEISENHEIMER.

Alessandro Cecchini, Über die Oxydation der Harns. Frisch gelassener Harn besitzt reduzierende Eigenschaften, die er beim Stehen an der Luft verliert. Die Abnahme dieses Reduktionsvermögens ist der Absorption von Luftsaauerstoff seitens des Harns und intramolekularen Rkk. im Harn zuschreiben. Zur Best. des Reduktionsvermögens fügt man zu 50 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. in einem 250 ccm-Erlenmeyer 10 ccm 10%ig. H_2SO_4 und 20 ccm destillierten W., erhitzt bis fast zum Kochen, fügt 10 ccm der betreffenden Harns und etwas granulierten

Bimsstein hinzu und kocht etwa 1 Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen titriert man nach Zusatz von 10 ccm 10%ig. KJ das in Freiheit gesetzte Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhyposulfitlg. Frisch gelassener Harn verbrauchte stets eine größere Menge $K_2Cr_2O_7$ als ein Harn, der mehrere Stunden der Luft ausgesetzt gewesen war. (Giorn. Farm. Chim. 56. 197—201. 15/5. u. 241—48. 15/6. [April.] Mondovi.)
ROTH-Cöthen.

Edmund Stiasny, *Das Verhalten von Gerbstofflösungen gegen einige anorganische Kolloide*. Vf. berichtet von einigen Beobachtungen über Fällungsverhinderung bei Gerbstoffreaktionen, bezugnehmend auf die Mitteilung von EARP (Collegium 1907. 88; C. 1907. I. 1359), daß in sehr verdünnten Gerbstofflgg. kleine Mengen von Cr-Salzen die Gerbstoff-Gelatinefällung verhinderten, und daß somit die Leimreaktion zur Prüfung des Hauptpulverfiltrates auf Gerbstoff untauglich wäre, sobald mit chromierten Hauptpulvern gearbeitet würde. Vf. bemerkt zuvor, daß die Leim-Gerbstofffällung nicht als ein rein chemischer Vorgang, sondern als eine gegenseitige Fällung zweier Kolloide aufzufassen sei, die aus ihrem gelösten Zustand (ihrem Sol, bezw. Hydrosol) in den ungelösten Zustand (das Gel bezw. Hydrogel) übergehen.

Vf. hat die Hydrosole von Eisen- und Thoriumhydroxyd, sowie von Metaphosphorsäure u. Arsensulfid auf ihr Verhalten gegenüber Gerbstoffen untersucht. Hinsichtlich der Darst. dieser Hydrosole muß auf das Original verwiesen werden. Die Konzentration der Gerbstofflgg. war im allgemeinen $\frac{1}{2}$ —1%ig, die des Hydrosols des Thoriumhydroxyds war 1%ig. Wurde dieses tropfenweise u. in geringer Menge zu jenen hinzugefügt, so erfolgte stets ein Nd., setzte man es aber rasch und in reichlichem Überschuß (etwa das vierfache Volumen der Gerbstofflgg.) zu, so trat keine Fällung ein. Diese klare, in vielen Fällen gelb gefärbte Lsg. wurde durch NaCl-freie Gelatinelsg. nicht gefällt. Nur die Tannin-Thoriumlösung wurde durch Gelatine etwas getrübt. Gallussäure wurde in keinem Falle gefällt. Untersucht wurden Auszüge von Quebracho, Mangrove, Fichten, Eichenrinde, Kastanien, Eichenholz, Malet, Mimosa, Sumach, Lentisk, Valonea, Knoppern, Myrobalanen, Gambir und Tannin. Eine 10%ige Eisenhydroxydlsg. (Ferrum hydroxydatum dialysat. liquid. VIII. MERCK) verhielt sich dem Thoriumhydroxyd fast ganz entsprechend, indes war bei Sumach, Kastanien, Eichenholz, Valonea u. Tannin, selbst bei einem Gehalte dieser Lsgg. von nur 0,2%, die Fällungsverhinderung bei raschem Zusatze im Überschuß keine vollständige, da Gelatine eine allerdings sehr geringe Fällung gab.

Dem Hydrosol der Metaphosphorsäure kommt dagegen keine Fällung verhindernde Wrkg. zu. Es gibt in 1%ig. Lsg. mit den meisten der untersuchten Gerbstofflgg. weder bei tropfenweisem, geringem, noch bei raschem Zusatze eines Überschusses einen Nd. Eichenrinde, Malet, Sumach und starke Lsgg. von Gambir zeigen dagegen eine Trübung, und Mangrove und Quebracho bleiben nur in äußerst verd. Lsgg. klar. Solche äußerst verd. Lsgg. aller untersuchten Gerbstofflgg. zeigen aber eine erhöhte Empfindlichkeit für die Gelatinefällung, so daß Gerbstofflgg., die durch NaCl-haltige Gelatinelsg. allein höchstens eine schwache Trübung geben, nach Zusatz von etwas Metaphosphorsäure eine starke Trübung erkennen lassen. Das Hydrosol des Arsentrisulfids, erhalten durch Kochen von 5 g Realgar in 500 ccm Kalkwasser, fällt bei reichlichem Zusatze fast alle Gerbstoffe, $\frac{1}{2}$ —1%ige Lösung vorausgesetzt; nur Fichte und in verdünnteren Lsgg. Hemlock, Aleppokiefer, Pino u. Gambir werden nicht gefällt.

Zur Prüfung der EARP'schen Behauptung (a. a. O.) hat Vf. auch dialysierte, stark basische Cr-Salzlsgg. untersucht u. gefunden, daß diese, mit Ausnahme von Fichte, mit allen untersuchten Gerbstoffen Trübungen oder Fällungen geben. Bei sehr verd. Gerbstofflgg. zeigte sich auch hier, wie bei der Metaphosphorsäure, eine

deutliche Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber NaCl-haltiger Gelatinelsg. Eine Schutzwirkung des basischen Chromsalzhydrosols besteht also, wie auch PROCTER (Collegium 1907. 107; C. 1907. I. 1359) erkannt hat, nicht. (Der Gerber 1907. Juli. 8 Seiten. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

H. C. Reed, *Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Sorten chromierten Hautpulvers*. Vf. hat mit 8 chromierten Hautpulvern und 4 verschiedenen Gerbstoffextrakten vergleichende Nichtgerbstoffbest. ausgeführt. 2 der untersuchten Hautpulver besaßen nicht die Eigenschaft, Gerbstoff zu absorbieren, und es zeigte sich, daß beide stark chromiert u. für W. fast undurchlässig waren. Diese Pulver erleiden beim Aufbewahren einen schrittweisen Verlust an W., und in dem Maße, wie dieser fortschreitet, schwindet ihre Fähigkeit, zu schwellen und Tannin zu absorbieren. Neben der Wrkg. der Chromierung macht sich aber auch die Einw. der Art der mechanischen Herst. der Hautpulver auf ihre Eigenschaft, Tannin niederzuschlagen, geltend. Ein weiches, wolliges Pulver besitzt diese in erhöhterem Maße als ein raues und grießiges, wie die Prüfung der anderen 6 Pulver bestätigt hat. Hinsichtlich der Ergebnisse der Verss. im Einzelnen, der dabei gemachten Beobachtungen und der Angaben über den Wassergehalt u. die sonstigen Eigenschaften der verwendeten Hautpulver sei auf das Original verwiesen, sowie an eine frühere, hierher gehörige Arbeit des Vfs. (Collegium 1906. 437; C. 1907. I. 849) erinnert. Zum Schlusse empfiehlt Vf., bei der Herst. der chromierten u. der nichtchromierten Hautpulver auf deren mechanische Aufbereitung künftig besondere Sorgfalt zu verwenden. (Collegium 1907. 236—40. 29/6.) RÜHLE.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1906*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 52—56. März. 78—82. April. 107—12. Mai. 133—37. Juni u. 162—65. Juli.) ROTH-Cöthen.

Alfred Pinagel, *Die Bestimmung des Baumwollgehaltes in halbwollenen Garnen und Geweben*. Die bisher üblichen Verff. zur Trennung von Baumwolle in Wolle lassen an Genauigkeit und Einfachheit, namentlich in bezug auf die Schnelligkeit der Ausführung, zu wünschen übrig. Vf. umgeht diese Mängel, indem er etwa 10 g der von Fett und Appreturmitteln befreiten Probe nach dem Trocknen und Wägen 15 Minuten mit einer 2%,ig. NaOH-Lauge unter Ersatz des verdampfenden W. kocht und dann mit angesäuertem und schließlich mit reinem W. auswäscht. Nach Best. des Trockengewichtes der zurückgebliebenen Baumwolle läßt sich der Gehalt der ursprünglichen Probe an Wolle und Baumwolle berechnen, wobei zu berücksichtigen ist, daß Baumwolle beim Kochen mit NaOH-Lauge 3,5%, gewaschene Wolle beim Auslaugen mit W. 1%, verliert. Der Normalfeuchtigkeitsgehalt der Wolle beträgt 17%, der Baumwolle 8,5%. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 228—29. 30/6. [23/6.] Aachen. Öffentl. Konditionieranst. Abt. Chem. Lab. f. Textilind.) RÜHLE.

Technische Chemie.

von Roessler, *Über Zusammendrückbarkeit von Preßwasser*. Die Zusammendrückbarkeit von Wasser ist bei hohen Pressungen durchaus nicht zu vernachlässigen (bei 15° zwischen 1 und 800 Atmosphären 43×10^{-6} des ursprünglichen Volumens). Die Arbeitsverluste durch die Kompression des W. übertreffen die Verluste durch elastische Dehnungen. (Stahl u. Eisen 27. 808—9. 5/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Raschig, *Der Bleikammerprozeß und die Oxyde des Stickstoffs*. LUNGE u.

BERL (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 807; C. 1906. II. 366) geben nun zu, daß SS. aus der Gruppe der Schwefelstickstoffsäuren im *Kammerproseß der Schwefelsäurefabrikation* die Hauptrolle spielen; sie werden auf die Dauer auch nicht daran festhalten können, daß die Nitrosulfosäure, ihrer Ansicht nach „der Angelpunkt des ganzen Prozesses“, als Nitrosylschwefelsäure, ONOSO_2H , aufzufassen ist. — Der Vf. kritisiert die einzelnen Abschnitte der Abhandlung von LUNGE u. BERL (vgl. I.—VI.), hält seine früheren Anschauungen (Ztschr. f. anorg. Ch. 18. 1281; C. 1905. II. 932) aufrecht, belegt sie mit neuem, experimentellem Material und erweitert sie. — Aus der schwierig zu referierenden Abhandlung sei folgendes wiedergegeben:

I. Absorptionsversuche von Stickstoffperoxyd. LUNGE und BERL machten die Verss. zugeständenermaßen sämtlich mit unreiner Substanz (mit einem N_2O_4 von 2,5—11,5% H_2O), von welchem es unerklärt bleibt, wie es bei gewöhnlicher Temperatur im O- oder N-Strom vollständig zu verflüchtigen ist; reines N_2O_4 liefert in verd. NaOH haarscharf ein Gemisch von 1 Mol. Nitrat mit 1 Mol. Nitrit; damit fällt der Schluß, daß entstehendes Nitrat sich anders verhalte als fertiges und durch NO zu Nitrit reduziert werde. Daß ein Gemisch von NO u. NO_2 (II) in NaOH nur Nitrit liefert, läßt sich nach obigem nur damit erklären, daß die beiden Körper sofort zu *Salpetrigsäureanhydrid*, N_2O_3 , zusammentreten (vgl. auch S. 494). — Stickoxyd, mit O oder Luft bei Ggw. von W. oxydiert (III), gibt in 3—4 Sekunden 50% HNO_2 und 50% HNO_3 , genau so, als sei NO_2 entstanden u. werde gelöst.

Die Berechnung von LUNGE und BERL über die Oxydationsgeschwindigkeit von NO mittels Luft (IV.) verliert ihre Grundlage, weil gleiche Volumina NO und O zugrunde gelegt wurden, der Gehalt der Luft aber zu 25 und nicht zu rund 20% O angenommen ward. NO wird durch O- wie durch Luftüberschüsse schon nach $\frac{1}{4}$, bzw. 1 Sek. so weit oxydiert, als sei es vollständig in N_2O_4 übergegangen; dann ist etwa die 100-fache Zeit nötig, um dieses N_2O_4 zu NO_2 zu oxydieren. Neue Verss. mit NO , das im KIPPSchen App. aus Cu und HNO_3 (D. 1,2) dargestellt u. in konz. H_2SO_4 gewaschen wurde, ergaben bei einem Verhältnis von 1 Vol. NO zu 3 Vol. O , folgendes: Unter denselben Umständen, wo sich das Erstprodukt (Reaktionsprod. nach $\frac{1}{4}$ Sek.) vollständig und mit der Zus. N_2O_4 in konz. H_2SO_4 löst, entsteht sich, wenn man dasselbe Gasgemisch 25 Sek. sich selbst überlassen hat (Bezeichnung Nachprodukt) ein Teil der Absorption, u. der absorbierte Teil zeigt nicht vollständig die Zus. NO_2 , sondern erscheint etwas O-ärmer. Dasselbe Nachprod. löst sich aber vollständig in schwacher NaOH , und die Zus. dieser *Lsg.* berechtigt zum Schlusse, daß es doch NO_2 ist. (Konz. H_2SO_4 bleibt also das beste und richtigste Lösungsmittel für N_2O_4 , NaOH für NO_2 .) Noch viel stärker tritt der Unterschied zwischen Erst- und Nachprod. in Erscheinung, wenn man H_2SO_4 von 79% (60° Bé.) als Absorptionsmittel verwendet. — Leitet man das Erstprod. in eine gesättigte wss. *Lsg.* von SO_2 , kocht dann zur Vertreibung der SO_2 , kräftig bis zur Geruchlosigkeit, titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und bestimmt mittels Benzidin die H_2SO_4 , so findet man 98% der vorhandenen Säure als H_2SO_4 ; beim Nachprod. ergeben sich nur 80% der S. als H_2SO_4 , der Rest ist Salpetersäure. Das Erstprod. geht demnach mit W. glatt in *salpetrige Säure* über, die dann mit SO_2 zu Nitrosulfosäure zusammentritt ($\text{HONO} + \text{SO}_2 = \text{NOSO}_2\text{OH}$), welche mit H_2O in N_2O und H_2SO_4 zerfällt; das Nachprod. dagegen bildet mit W. halb HNO_2 und halb HNO_3 ; nur letztere Hälfte wirkt auf SO_2 ein, während HNO_2 unangegriffen in der Fl. bleibt und mit Nitronlsg. nachgewiesen werden kann. Eine Einw. von SO_2 auf NO_2 bei Ggw. von W. nach LUNGE u. BERL und der Vorgang:



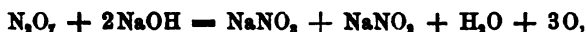
(*Sulfonitronsäure*) beim Nachprod. treten nicht ein. Das Erstprod. enthält in

Wirklichkeit bei Anwendung von Luft (9 Vol. auf 1 Vol. NO) nicht $N_2O_3 + O_2$, sondern $N_2O_3 + O$, also eine Substanz, welche die Zus. N_2O_4 hat, aber nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen N_2O_4 . Vf. nennt sie *Isostickstofftetroxyd*. Dieses enthält (als NO_2O_3 , *Oxystickstofftrioxyd*) 1 Atom O in so lockerer Bindung, daß es sich sehr leicht abspaltet, ohne irgend oxydierende Einflüsse auszuüben, außer auf sehr starke Reduktionsmittel wie $SnCl_2$. Salpetrige Säure wird durch dieses sehr leicht abspaltbare O-Atom nicht (oder wenigstens gewöhnlich nicht) oxydiert; daher löst sich das Erstprod. in Alkalien und SS. zu Nitrit, bezw. salpetrige Säure und zu O auf. Und das Nachprodukt ist N_2O_3 , nicht identisch mit dem Salpetersäureanhydrid, sondern ein *Isostickstoffpentoxyd*. Auch dieses spaltet (als *Oxytickstofftetroxyd*) leicht ein Atom O in ganz indifferenter Form ab, so daß man zu seinem Nachweis sogar einer gewissen Konzentration der $SnCl_2$ -Lsg. bedarf.

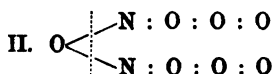
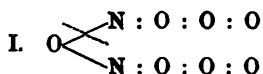
Diese Verbb. treten auf, wo man Erst- und Nachprod. aus NO und Luftüberschüssen herstellt, also in allen technischen Fällen, Bleikammer, Salpetersäureregeneration, Herst. von Salpetersäure aus Luft. Die roten Dämpfe, welche man beobachtet, wenn NO-Gas in Luft strömt, sind also zu Anfang und nach der Zeit von 1 Sek. ziemlich quantitativ Isostickstofftetroxyd u. gehen allmählich (vollständig in 100—200 Sekunden) in Isostickstoffpentoxyd über. Bei großen Überschüssen von Sauerstoff aber (9 Vol. O_2 auf 1 Vol. NO) ist das Erstprodukt NO_3 oder N_2O_5 , *Stickstoffhexoxyd* (oder *Trioxystickstofftrioxyd*), löst sich aber in H_2SO_4 glatt und in NaOH fast glatt zu salpetriger Säure. Und das Nachprodukt, welches sich auch hier in NaOH genau, in H_2SO_4 nicht vollständig hälftig zu Salpetersäure, hälftig zu salpetriger Säure löst, ist N_2O_4 , *Stickstoffheptoxyd*. Nachgewiesen wurden diese Verbb. dadurch, daß festgestellt wurde, wieviel O die roten Dämpfe an kalte, salzsaure, möglichst konz. *Zinnchlorürlsg.* abgeben, die vor und nach dem Durchleiten der Stickoxyde mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titriert wurde. Stickoxyd wird von k. $SnCl_2$ -Lsg. nicht im geringsten, erst von w. $SnCl_2$ -Lsg. zu Hydroxylamin reduziert. Die rotgefärbten höheren Oxydationsprodd. des NO (N_2O_3 , N_2O_4 u. Dämpfe von dazwischen liegender Zus.) werden durch k. $SnCl_2$ -Lsg. genau bis zur Stickoxydulstufe reduziert; HNO_3 wird nicht angegriffen. Hierbei liefert der Vf. wieder einen Beweis für die Existenz von N_2O_3 im Gasszustand; existierte ein solches nicht, sondern wäre es ein Gemisch von NO mit NO_2 , so würde von einer k. $SnCl_2$ -Lsg. wohl das NO_2 bis zur Stickoxydulstufe reduziert, nicht aber das NO; letzteres kann hier nicht, wie bei der Lsg. eines Gemisches von NO und NO_2 in konz. H_2SO_4 denkbar wäre, die aus NO_2 entstehende Salpetersäure reduziert haben, da Salpetersäure in k. $SnCl_2$ -Lsg. beständig ist und von NO nicht angegriffen wird.

Werden so die höheren Stickoxyde von kalter $SnCl_2$ -Lsg. zur Stickoxydulstufe reduziert, so darf geschlossen werden, daß auch die mit O- oder Luft-Überschuß aus NO erzeugten Verbb. die gleiche Reduktion erleiden, und daß die O-Menge, welche sie beim Leiten durch eine $SnCl_2$ -Lsg. abgeben, identisch ist mit dem O, den sie mehr enthalten, als im Stickoxydul vorhanden ist. Die experimentelle Prüfung hat nun ergeben, daß das erste Prod. der Stickoxydoxydation (mit sehr großen O-Überschüssen) *Stickstoffhexoxyd*, N_2O_5 oder einfacher NO_3 ist; dessen Struktur nimmt Vf. so an, $N:O:O:O$, da das Verhalten des O in dieser Verb. noch fast genau so ist, wie das des molekularen O; er benimmt sich wie ein träges Oxydationsmittel. Löst man nämlich NO_3 in H_2SO_4 oder in NaOH auf, so wird zwar so viel von dem O zur inneren Oxydation verwandt, daß aus NO_3 N_2O_5 wird, aber dieses wird (wie von molekularem O) nicht weiter oxydiert. NO_3 ist ein unbeständiges Superoxyd, das sich, wie andere anorganische Superoxyde, in W. unter Abspaltung von O löst, dabei aber nicht die höchste Oxydationsstufe des N (HNO_3), sondern HNO_2 hinterläßt. Beim Lösen des N_2O_5 in H_2SO_4 entweicht auch ein Teil des O als Ozon. Bleibt N_2O_5 147 Sekunden lang mit dem Sauerstoffüberschuß in Berührung, so geht

es in *Stickstoffheptoxyd*, N_2O_7 , über (Nachprod.). Auch dieses spaltet (als *Trioxy-stickstofftetraoxyd*) beim Lösen in Säuren und Alkalien O ab, im ersteren Falle einen kleinen (etwa den 40.) Teil davon als Ozon; es zerfällt beim Zusammentreffen mit W., Alkalien und SS. sofort und löst sich in Alkalien glatt nach der Gleichung:

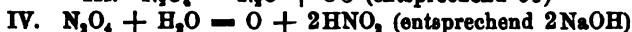
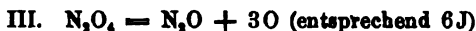


wobei der O wieder ohne wesentliche oxydierende Eigenschaften in Molekülform entwickelt wird. Seinem Verhalten würde am besten das Schema: $O : O : O : N - O - N : O : O : O$ entsprechen; es zeigt genau dieselben Lösungserscheinungen wie Stickstofftetraoxyd, dem man schon längst Grund hat, die unsymmetrische Konstitution: $O : N - O - NO_2$ zuzuschreiben. Neben dem hauptsächlichlichen Zerfall des N_2O_7 nach I. (halb N_2O_5 u. halb N_2O_6) könne auch ein Zerfall nach II. stattfinden,

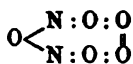


da beim Lösen des N_2O_7 in H_2SO_4 stets etwas mehr N_2O_5 als die Hälfte gefunden wird. N_2O_6 und N_2O_5 sind nur beständig und bilden sich nur bei Ggw. von sehr großen O-Überschüssen, mit weniger O entstehen Gemische von N_2O_6 u. N_2O_5 mit niederen Stickoxyden von wechselnder Zus.

Leitet man *Isostickstofftetraoxyd* (Erstprod. aus $NO + \text{Luft}$) in $SnCl_2$ -Lsg., so zers. es sich entsprechend III.; löst man es in $NaOH$ oder H_2SO_4 , so reagiert es nach IV.; nach seinem Verhalten erteilt ihm der Vf. die Konstitutionsformel: $N : O : O : O : N$. — *Isostickstoffpentaoxyd* gibt beim Zerfall 1 Mol. N_2O_5 , 1 Mol. N_2O_6 und O_3 , kann aber beim Lösen in H_2SO_4 auch teilweise zerfallen in etwas mehr als die Hälfte HNO_3 und etwas weniger HNO_2 . — Das gewöhnliche Stick-



stofftetraoxyd, welches man bisher allgemein als aus NO und Luft entstanden ansieht, kommt in Wirklichkeit dabei gar nicht vor; die roten, bei dieser Rk. entstehenden Dämpfe sind *Isostickstoffpentaoxyd*. Vf. gibt ihm nebenstehende Konstitutionsformel.



Lösungserscheinungen der höheren Stickstoffoxyde. *Isostickstofftetraoxyd*, das sich in H_2SO_4 ganz glatt zu Nitrosulfosäure löst (sich also so verhält, als sei N_2O_5 vorhanden), liefert bei der Lsg. in $NaOH$ neben viel Nitrit auch ein wenig Nitrat. Diese Nitratmenge ist abhängig von der Konzentration der $NaOH$, so zwar, daß aus demselben Gas sehr wenig Nitrat entsteht in starker u. viel Nitrat in schwacher $NaOH$, immer ohne daß dabei N (als NO wie früher angenommen) entweicht. Das erklärt sich dadurch, daß ein Teil des *Isostickstofftetraoxyds* sich wie gewöhnliches Stickstofftetraoxyd verhält, also sich zu Nitrit + Nitrat löst, indem das locker gebundene O-Atom zur inneren Oxydation verwendet wird. Ist die $NaOH$ dabei konzentriert, so erfolgt durch lokale Temperaturerhöhung schnell Zusammentritt von atomarem zu molekularem O, d. h. zu chemisch inaktivem. Wird die lokale Temperaturerhöhung hintangehalten durch Anwendung von verd. $NaOH$, so wird der Vereinigungsvorgang verzögert, u. der abgespaltene O oxydiert Nitrit zu Nitrat. Will man also bei der *Darst. von nitrosen Gasen durch elektrische Entladung in Luft* möglichst viel Nitrit und möglichst wenig Nitrat gewinnen, so müssen die Gase bald nach der Entstehung (*Isostickstofftetraoxyd*) in möglichst starke $NaOH$ geleitet werden, und wenn diese dabei warm wird, so dürfte das nur vorteilhaft sein. Man kann den Gehalt der Lsg. des Erstprod. an Nitrat noch höher treiben, bis der Grenzstand, wo $N/O = 2$ wird und halb Nitrit und halb

Nitrat entsteht, erreicht ist, indem man das Gas statt in Alkali in reines W. leitet. — Aus *Isostickstoffpentoxyd* erhält man beim Lösen in starker oder verd. NaOH oder in reinem W. genau halb HNO_3 und halb HNO_2 , es spaltet O ab und löst sich als N_2O_4 auf.

Umlagerung des *Isostickstofftetroxyds* und Rückverwandlung der Nachprodukte in Erstprodukte. Findet einmal gebildetes *Isostickstofftetroxyd* ($\text{N/O} = 1$) einen genügenden Überschuß von O oder Luft vor, so geht es in *Isopentoxyd* über; ist aber der Luft- oder O-Überschuß zu gering (man hat auf 4 Vol. NO 15 Vol. Luft nötig), so lagert es sich in der Kälte allmählich zum gewöhnlichen *Stickstofftetroxyd* um, für welches $\text{N/O} = 2$ in NaOH und fast gleich 2 in H_2SO_4 beträgt: $\text{N:O:O:O:O:N} \rightarrow \text{O:N.O:N:O:O}$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist also das Bestreben der höheren Stickoxyde dahin gerichtet, Dauerformen vom Typus der Nachprodd. zu bilden; Erstprodd. kann man bewahren und auch aus Nachprodd. zurückerkhalten durch Temperaturerhöhung. So kann man nach dem französ. Patent 363643 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in der Hochspannungsflamme aus Luft erhaltenes NO praktisch nur als Nitrit mit Nitrat auffangen; erwärmt man es jedoch kurz vor der Absorption auf Rotglut, so löst es sich zu reinem Nitrit; nach dem Vf. ist das so zu interpretieren, daß das *Isostickstofftetroxyd* sich beim Erwärmen unter O-Abgabe in *Isostickstofftetroxyd* verwandelt und letzteres oxydiert sich im warmen Zustande trotz Anwesenheit von O nicht zum *Isopentoxyd*. Bei höherer Temperatur, bei Glühhitze, vielleicht auch bei 2000° und mehr, ist also die Dauerform der höheren Stickoxyde das Erstprod. (*Isostickstofftetroxyd*). Auch das gewöhnliche *Stickstofftetroxyd* geht beim Erhitzen in *Isostickstofftetroxyd* über. — Wie *Stickstofftetroxyd*, kann man auch *Isostickstofftetroxyd* sich in je 2 Mol. *Stickstoffisodioxyd*, N:O:O , von gleichen Eigenschaften wie das *Isostickstofftetroxyd* gespalten denken. *Stickstoffisodioxyd* ist schwächer braun, als das normale *Stickstoffdioxyd*; an der Stelle, wo letzteres das erhitzte Glasrohr passiert, geht die dunkelbraune Färbung des Gases in ein helles Braungelb über. Vf. spricht die Vermutung aus, daß die N-O-Verb., welche sich in der Hochspannungsflamme aus Luft bildet, gar nicht Stickoxyd ist, sondern *Stickstoffisodioxyd*, das entstanden ist durch Spaltung von 1 Mol. N in seine Atome und Oxydation des atomaren N. — Beim Lösen von fl. *Stickstofftetroxyd* in O entsteht entweder *Isostickstoffpentoxyd* oder *Stickstoffheptoxyd* oder ein Gemisch der beiden. Die höheren Stickoxyde in fl. oder festem Zustande herzustellen, ist bisher nicht gelungen; aus den Gemischen von wenig NO und viel O schlägt sich stets das altbekannte N_2O_4 nieder.

In einem weiteren Abschnitt (vgl. V. bei LUNGE u. BERL.) diskutiert der Vf. die Übereinstimmung seiner Theorie mit der AVOGADROSchen Regel. Für *Isostickstofftetroxyd* liegen Verss. über die Raumerfüllung nicht vor, seine Annahme steht zu der AVOGADROSchen Regel nicht im Widerspruch. Dagegen sprechen neue Verss. wieder für das Bestehen von N_2O_4 im Gaszustande u. gegen die allgemeine Gültigkeit der AVOGADROSchen Hypothese. Vf. erklärt im Original, wie er sich das Bestehen des N_2O_4 im Gaszustande, wenigstens für kurze Zeit, denkt.

Bestiglich der Frage der B. von Nitrosulfosäure im Kammerprozeß (VI.) hat Vf. Verss. angestellt, die den großen Unterschied in der Wirkung von Quecksilber u. von SO_2 auf Nitrosulfosäure nachweisen. Die Menge von in konz. H_2SO_4 gelöster Nitrosulfosäure wird bei gewöhnlicher Temperatur beim Verdünnen der H_2SO_4 auf 91%, merklich, auf 85% stark verringert, bei Verdünnung auf 79% wird die Menge beinahe, auf 73%, ganz zum Verschwinden gebracht, u. in verdünnteren Schwefelsäuren ist Nitrosulfosäure nicht mehr vorhanden. An seine Stelle ist salpetrige S. getreten, die mit SO_2 Nitrosulfosäure bildet, welche durch das blaue Cu-Salz nachgewiesen werden kann. Die Zersetlichkeit der Nitrosulfosäure u. die

Abspaltung von salpetriger S. daraus nimmt mit der Temperatur zu. Nitrosulfosäure dürfte bei 100—200° auch in 79%ig. H_2SO_4 (60° Bé.) vollkommen verschwunden sein. Daher bleibt Vf. dabei, daß dieselbe H_2SO_4 von 60° Bé., welche im kalten Gay-Lussac salpetrige S. unter Bildung von Nitrosulfosäure aufnimmt, sie im Gloverium bei einer um 100° höheren Temperatur wieder abgibt. Der wichtigste Schluß jedoch ist, daß eine H_2SO_4 von 73% H_2SO_4 (57° Bé.) selbst bei gewöhnlicher Temperatur keine unzers. Nitrosulfosäure mehr enthält, daß sich in ihr demnach bei gewöhnlicher Temperatur u. erst recht nicht bei der Temperatur der Bleikammer Nitrosulfosäure bilden kann. Da die Säurekonzentration in der Kammer nie über 57° Bé. hinauskommt, so ist auch die bloß vorübergehende Entstehung von Nitrosulfosäure in der Kammer, nach LUNGE u. BERL der Angelpunkt des ganzen Prozesses, ausgeschlossen, und jede Bleikammertheorie, die mit diesem Zwischenprod. arbeitet, fällt damit. Der wirksame Katalysator für das SO_2 -O-Gemisch ist nicht Nitrosulfosäure, sondern salpetrige S., und die B. von Nitrosulfosäure ist (vgl. auch LITTMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1187; C. 1906. II. 1143) dem Bleikammerprozeß schädlich. 1 Mol. salpetrige S. tritt mit SO_2 zu Nitrososulfosäure zusammen, welche schleunigst durch ein zweites Mol. salpetrige S. zu Nitrosulfosäure weiter oxydiert wird. Dabei entsteht NO, u. auch die Nitrosisulfosäure zerfällt in der schwachen S. der Bleikammer und bei der hohen Temperatur derselben schnell in NO u. H_2SO_4 . Nitrosisulfosäure oxydiert sich zu Nitrosulfosäure im Kammerprozeß nur dann, wenn die Kammer zu kalt ist oder zu wenig W., also zu starke H_2SO_4 enthält, oder wenn beides der Fall ist; aber es scheidet sich die entstehende Nitrosulfosäure gleich in Form der *Bleikammerkrystalle*, als ein Zeichen der Störung, aus. — LITTMANNs Bruttogleichung:



ist in die beiden Gleichungen:

1. $\text{ON} \cdot \text{OH}$ (aus $\text{ON}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HONO} + \text{O}$) + $\text{SO}_2 = \text{ON} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ und
2. $\text{ON} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{ONOH} = \text{NO} + \text{HO} \cdot \text{NO} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$

zu zerlegen.

LUNGE u. BERLs Behauptung, daß, verliefte die Rk. nach des Vfs. Schema, sich unbedingt und an vielen Stellen der Kammer Stickoxydul, Hydroxylamin u. Ammoniak auftreten müßten, wird dadurch hinfällig, daß die Kammersäure entweder salpetrig ist (der gewöhnliche Fall), durch salpetrige S. Hydroxylamin aber zerstört wird zu N_2O , Stickoxydul selbst nach neueren Unters. tatsächlich spurenweise oder in erheblicher Menge in den Kammergasen vorkommt, Ammoniak aber durch HNO_3 und H_2SO_4 -Lsg. in N übergeht, bei schweflicher Kammersäure Hydroxylamin durch SO_2 in Aminosulfosäure verwandelt wird, die sich in der stark sauren Fl. vermutlich bald weiter spaltet in NH_3 und H_2SO_4 , Ammoniak aber tatsächlich immer gefunden wird da, wo sich die S. mit erheblichem SO_2 -Gehalt niederschlägt. Die B. von N_2O u. NH_3 sind also nur Nebenrkk. des Bleikammerprozesses. — An Einzelheiten seien noch angeführt: Ein Gemisch von *Stickstoffperoxyd* und *Wasserstoff* explodiert in einer heißen Röhre. Blanke *Eisenspäne*, die unter Überleiten von H zur Rotglut erhitzt waren, behalten ihren Glanz, wenn man über sie *Ammoniumchlorid* sublimieren läßt, werden aber augenblicklich matt u. chlorid- oder chlortürhaltig, wenn man dem H etwas HCl beimischt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 694 bis 722. 28/4. [30/1.] Ludwigshafen a/Rh.) BLOCH.

K. Kubierschky, *Die industrielle Verwertung der Kaliumsalse*. Der Vortrag gibt eine umfassende Übersicht über die historische Entw. der Kaliindustrie namentlich in Deutschland und bespricht deren Aussichten für die Zukunft. (Vortrag gehalten

auf dem III. Deutschen Kalitag in Hildesheim am 5. Mai 1907.) (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1049—80. 21/6. [5/5.*])

POESNER.

J. G. Maschhaupt, *Über Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß von Sonnenlicht*. Vf. berichtet über einige Fälle von besonders intensiver Färbung alten Fensterglases und macht in diesem Zusammenhang auf den hohen Mn-, aber auch As-Gehalt des böhmischen Spiegelglases am Ende des 18. Jahrhunderts aufmerksam. (Chemisch Weekblad 4. 347—48. 25/5. [Mai.] Goes.)

LEIMBACH.

H. Wedding u. Fritz Cremer, *Chemische und metallographische Untersuchungen des Hartgusses*. 7 verschiedene, dem Fabrikbetriebe entnommene Proben wurden analytisch, mikrophisch (19 Lichtbilder im Original) und thermisch untersucht. Der Gesamt-C-Gehalt ist in der weißen Härtezzone höher als in der Zone des grauen Roheisens. LEDEBURS Vermutung, daß über einen gewissen C-Gehalt hinaus der F. der Fe-C-Legierungen wieder steigen müsse, trifft hier nicht zu, da der C-Gehalt der Härteschicht den der eutektischen Legierung (4,2%) noch nicht erreicht. Bei Roheisenschmelzen mit ca. 3% werden je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit und der dadurch veranlaßten verschiedenen hohen Unterkühlung verschiedene Systeme erhalten. Bei schneller Abkühlung (Unterkühlung um 40—150°) entsteht weißes Roheisen. Die primär ausgeschiedenen Mischkristalle haben einen größeren C-Gehalt als beim grauen Eisen. Demgemäß ist in das Fe-C-Zustandsdiagramm eine neue Linie, die aber keine Gleichgewichtskurve ist, wie die gewöhnliche Kurve für die Zus. der Mischkristalle, da sie von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, einzutragen. Da die letztere bei den großen Schmelzen der Technik in jedem Augenblick sich ändert, so beobachtet man dort eine kontinuierliche Änderung in der Krystallisation. Der Krystallhabitus gleicht dem, der für Krystalle mit großer linearer Krystallisationsgeschwindigkeit aus unterkühlter Schmelze charakteristisch ist. — Das graue Roheisen entsteht nur bei langsamer Abkühlung oder durch Impfung. U. Mk. erscheint es vollkommen gleichartig. Die Feinheit der Graphitänderung scheint verändert zu sein. Das graue Roheisen weist einen flächenreichen Habitus auf. (Stahl u. Eisen 27. 833—38. 12/6. u. 866—70. 17/6.)

GROSCHUFF.

Josef Curin, *Beiträge zu den in Zuckerfabriken gebräuchlichen Betriebstabellen*. Vf. teilt von ihm aufgestellte Tabellen mit, aus denen sich die Ausbeuteprocente aus Füllmassen, die Quotienten verschiedener Säfte und der Rübensaftfaktoren, das Reingewicht der Rübe, die für die Rübe zu bezahlenden Beträge und die Menge der auf einer bestimmten Anbaufläche gezeuhteten Rüben leicht berechnen lassen. Wegen Details ist das Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 552—62. Juni. Legnago. Zuckerfabrik.)

BRAHM.

Emil Bauer, *Fermentative oder chemische Säuerung in der Brennerei*. 1. Die Wrkg. eines gut geleiteten Milchsäureprozesses in der Brennerei setzt sich zusammen aus 2 Momenten. Einerseits begünstigt ein saures Medium das Gedeihen der Hefe u. gewährt ihr Schutz gegen die Entw. schädlicher Bakterien, andererseits spalten die Milchsäurebakterien enzymatisch höhere Eiweißstoffe und führen sie in die für Hefe als Nahrung besonders geeigneten Aminosäuren über. Letztere Wrkg. vermag der Maische zugesetzte Mineralsäure oder fertige Milchsäure nicht auszuüben; daher gestattet der Zusatz von S. kein so vorteilhaftes Arbeiten als der alte Säuerungsprozeß. Ein vom Vf. vor vielen Jahren durch Selbstgärung von Hefe gewonnenes Prod. hat sich als vorzügliches Ernährungsmittel für Hefe erwiesen und unter dem Namen „BAUERScher Extrakt“ Eingang in die Brennereien gefunden. Der Zusatz erwies sich sowohl zur Verarbeitung von Melasse, als von stärkehaltigen Materialien

(Kartoffeln) als sehr günstig; der Milchsäureprozeß wurde dabei zunächst beibehalten, der Hauptvorteil lag in der Ersparnis an Malz. Der hohe Nährwert des Extrakts machte fernerhin die bei dem Milchsäureprozeß durch die Bakterien veranlaßte Lag. der Proteide entbehrlich; daher mußte sich die dabei gebildete Milchsäure durch Schwefelsäure ersetzen lassen. Verss. im großen Maßstabe mit Kartoffel- u. Maismaischen ergaben ein günstiges Resultat; das Verf. hat sich heute bereits in einigen 100 Brennereien eingebürgert. Man arbeitet in der Weise, daß von der versuckerten Hauptmaische ein Teil für die Hefe entnommen, mit einer bestimmten, von Material und Konzentration abhängigen Menge Schwefelsäure, darauf mit dem gelösten Extrakt versetzt u. nach erfolgter Kühlung mit der Mutterhefe angestellt wird. Die Vorteile des Extraktverf. mit Schwefelsäurebetrieb beruhen in der Reinheit der Gärung, Verbilligung des Betriebes, Erhöhung der Ausbeute und besseren Qualität der Schlempe.

2. Von sonstigen Verss. zur Umgehung des Milchsäureprozesses hat sich besonders das EFFRONTsche Flußsäureverf. bewährt; es beruht darauf, daß Flußsäure ein sehr starkes Bakteriengift ist, daran gewöhnte Hefe aber nicht schädigt. SO_2 , HCl , Ameisensäure und Formaldehyd haben sich zum Ersatz der Flußsäure ungeeignet erwiesen. Von vielen Seiten hat endlich noch das Verf. BÜCHERLES Anerkennung gefunden. Dasselbe beruht darauf, daß der Maische Schwefelsäure zugesetzt wird, und zwar in einer Menge, die eben hinreicht, die organischen SS. in Freiheit zu setzen. Als Kriterium dient die Methylviolettrk., welche der Vf. für unsuverlässig erklärt. (Chem.-Ztg. 31. 627—29. 22/6. 653—54. 29/6. Raaber Spiritusfabrik- und Raffinerie-Akt.-Ges.)

MEISENHEIMER.

B. Bergdolt, *Über die Untersuchung einer Schwagerchen Keimtrommel unter gleichzeitiger Beobachtung eines Tennenhaufens.* Die Ventilation der Trommel entspricht, wie Temperatur-, Feuchtigkeits- und Kohlensäureverhältnisse erkennen lassen, allen Anforderungen. Das damit gewonnene Keimgut ist einwandfrei. Der Verlust durch Weiche und Atmung betrug in einem Falle in der Trommel 5,23% der Gerstetrockensubstanz gegenüber 8,14% auf der Tenne. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 313—15. 7/6. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

MEISENHEIMER.

H. Sehjerner, *Vorläufige Mitteilung über die Einwirkung von Eisensalzen auf Würze und Bier.* Es besteht ein beträchtlicher Unterschied in der Wrkg. von Ferro- und von Ferrisalzen auf Würze und Bier: In Würze bildet sich mit Ferrisulfat (1,6 mg Fe zu 25 ccm Würze) sofort ein gut absitzender, ziemlich reichlicher, flockiger Nd., mit der entsprechenden Menge Ferrosalz nur ziemlich langsam eine Trübung oder Abscheidung; manche Würzen scheinen gar keine Rk. zu geben. Mit Bier gibt Ferrisulfat immer und fast sogleich eine Trübung, die sich nach längerem Stehen zusammenballt. Mit Ferrosulfat reagieren nur manche Biere; sie geben in wenigen Stunden flockige Abscheidung. Das verschiedene Verhalten der Biere und Würzen gegen Ferrosulfat steht vielleicht mit der An- oder Abwesenheit bestimmter Proteinstoffe in Zusammenhang. Die früher gefundenen Widersprüche betreffs der Einw. von metallischem Eisen auf Bier dürften durch die angegebenen Tatsachen ihre Erklärung finden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 345—46. 21/6. [Mai.] Kopenhagen.)

MEISENHEIMER.

Giuseppe Lopriore, *Vergleichende Versuche über Wein- und Mostfiltration.* Weinfiltrationen, die gelegentlich der Preisbewerbung zu Catania auf Sizilien 1896 vorgenommen wurden, ergaben die Brauchbarkeit von Leinwand-, Cellulose-, Papier- und besonders von Asbestfiltern. Der Wein verliert dabei keinen seiner wertvollen Bestandteile. Die Mostfiltration vermochte nicht die Gärung zu verhindern; 1 l

filtrierten Mostes enthielt noch mindestens 8 Millionen Hefezellen. Die Frage der Mostfiltration ist also noch ungelöst. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 346—48. 29/6.) Catania.) MEISENHEDMER.

P. Carles, *Die weinsteinhaltigen Nebenprodukte der Weinbereitung*. Vf. empfiehlt, auf die sachgemäße Verwertung der bei der Weinbereitung entstehenden Abfälle, nämlich der Weintrester, der Weinhefen und des Weinsteins, im Interesse des Weinbaues ein größeres Gewicht, als dies bisher geschehen ist, zu legen. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 242—44. 15/6. Bordeaux.) RÜHLK.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle für das Jahr 1906*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 28—31. Febr. 47—50. März. 72—76. April. 100 bis 105. Mai. 128—32. Juni u. 156—60. Juli.) ROTH-Cöthen.

G. Bargellini und A. Mieli, *Über den Einfluß, den ein Salz in verschiedenen Konzentrationen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit wässriger Lösungen organischer Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichts ausübt*. (Gas. chim. ital. **37**. I. 417—22. — C. 1907. I. 772.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 12^a. Nr. 185042 vom 4/5. 1906. [24/5. 1907].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat*. Das Verf. zur Darst. von Camphen aus Pinenchlorhydrat ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit wasserfreien, leicht schmelzbaren Metallsalzen der höheren Fettsäuren auf etwa 200° bewirkt.

Von den leicht schmelzbaren Salzen der höheren Fettsäuren werden die Kupfersalze, Mangansalze, Bleisalze und Quecksilbersalze genannt. Um in Gefäßen ohne Druck arbeiten zu können, wird auf das Kochgefäß eine Kolonne aufgesetzt, die als Rückflußkühler dient, und zwar muß diese so groß sein, daß man die Temperatur im Inneren der Reaktionsmasse bis auf 200° steigern kann. Hierbei kann man einen Teil des Camphens abdestillieren; die Hauptmenge wird aber nach vollzogener Umsetzung mit Wasserdampf abdestilliert.

Kl. 12^a. Nr. 185151 vom 28/11. 1905. [27/5. 1907].

Leonhard Lederer, Sulzbach (Oberpfalz), *Verfahren zur Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lösungen, insbesondere aus flüssigen Acetylierungsgemischen*. Bei der Acetylierung der Cellulose mittels Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhält man in den meisten Fällen die Reaktionsprodd. nicht in fester Form, sondern als Legg., aus welchen die Acetate erst abgeschieden werden müssen. Hierfür kann man, selbstverständlich nur sofern die acetylierten Cellulosen darin unl., W., A. oder, um gleichzeitig unverändertes Essigsäureanhydrid und bei der Rk. entstandene, bzw. als Verdünnungsmittel zugesetzte Essigsäure wieder zu gewinnen, auch Bzl. u. dgl. verwenden. Für letzteren Zweck eignet sich, wie gefunden wurde, ganz besonders *Tetrachlorkohlenstoff*, da er keine der nach den verschiedenen Herstellungsverf. gewonnenen *Acetylcellulosen* löst und allgemein zur Abscheidung derselben sich verwenden läßt, unentflammbar ist und durch seinen beträchtlich verschiedenen Kp. gegenüber dem Essigsäureanhydrid und der Essigsäure eine Trennung des daraus bestehenden Gemisches unschwer ermöglicht. Zum Unterschiede vom

Tetrachlorkohlenstoff sind Chlf., Tetrachloräthan und Dichlorhydrin ausgezeichnete Lösungsmittel für *Acetylcellulose*.

Kl. 12o. Nr. 185374 vom 19/8. 1905. [24/5. 1907].

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt b. Staßfurt, Verfahren zur Herstellung eines neutral bleibenden Präparates aus Acetylentetrachlorid. Die bekannte Eigenschaft des Acetylentetrachlorids, während der Aufbewahrung, zumal bei Zutritt von Licht und Feuchtigkeit, Chlorwasserstoff abzuspalten, beschränkte die Verwendbarkeit dieser Fl. als Lösungsmittel für Harze, Lacke und andere organische Prodd. in hohem Maße, da in sehr vielen Fällen, wie z. B. bei der Lackfabrikation, ein Chlorwasserstoffgehalt schädlich wirkt. Die sich hieraus ergebenden Übelstände lassen sich durch Verwendung eines kurz vor der Benutzung mittels Alkalien entsäuerten Acetylentetrachlorids nicht beseitigen, denn auch in den fertigen Legg. scheidet das Lösungsmittel Chlorwasserstoff ab. Das Entstehen von freiem Chlorwasserstoff im *Acetylentetrachlorid* wird nun dadurch verhindert, daß man Körper zusetzt, welche Chlorwasserstoff aufzunehmen imstande sind, und zwar organische Verbb., welche zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen mindestens eine mehrfache Bindung besitzen und hierdurch zu Additionsrkk. befähigt sind. Von diesen ist besonders das *Terpentinöl*, bezw. das darin enthaltene *Pinen* vorteilhaft geeignet.

Kl. 12p. Nr. 185197 vom 17/6. 1902. [14/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, arsensauren Eisen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. Das Verf. zur Darst. von wasserl. *Eisenarseniat* in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten besteht darin, daß man eine wss. ammoniakal. Leg. von arsensaurem Eisen mit einer wss. Leg. von Alkali- oder Ammoniumsalsen der nach den Verff. der Patente 129031 und 132322 (C. 1902. I. 687; II. 169) erhältlichen *Protalbin* und *Lysalbinsäure* oder mit einer Leg. der nach Pat. 133587 (C. 1902. II. 491) erhältlichen Alkalisalze von *Albumosen* versetzt, den entstandenen Nd. abfiltriert und das Filtrat, zweckmäßig im Vakuum, zur Trockne eindampft. Bei Anwendung von protalbinsaurem Natrium erhält man ein Präparat, das 4,14% Arsen u. 1,35% Eisen enthält; es hat sich bei Tierverss. als ungiftig erwiesen.

Kl. 12p. Nr. 185599 vom 20/5. 1905 [24/5. 1907].

M. K. Hoffmann, Leipzig, Verfahren zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen. Das Verf. betrifft die Darst. von *Quecksilberoxydul* in kolloidaler Form enthaltenden Legg. Aus diesen läßt sich im Gegensatz zu Legg. von kolloidalem Quecksilberoxyd durch gelindes Erhitzen oder Versetzen mit bekannten Reduktionsmitteln leicht und ohne Verluste kolloidales *Quecksilbermetall* abscheiden. Ferner besitzen solche kolloidale Quecksilberoxydullegg. therapeutisch wertvolle Eigenschaften. Sie sind sehr lange haltbar, falls sie vor Licht geschützt aufbewahrt werden, u. können unmittelbar für subcutane Einspritzungen auch zum Trinken oder zu Umschlägen, Bädern u. dgl. bei Lues und ähnlichen Erkrankungen dienen. Der Verfahren besteht darin, daß man auf eine Quecksilberoxydulsalzlsg. ein Alkalisalz der *Lysalbin*- oder *Protalbinsäure* oder analoge Salze anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder deren Abbauprodd. in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten einwirken läßt und die so erhältliche Leg. von kolloidalem Quecksilberoxydul durch Dialyse reinigt.

Kl. 12p. Nr. 185600 vom 20/5. 1905. [27/5. 1907].

M. K. Hoffmann, Leipzig, Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. Das Verf. zur Darst. von *Quecksilber* in kolloi-

daler Form enthaltenden Präparaten ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lsg. von kolloidalem *Quecksilberoxydul*, wie man sie beispielsweise nach dem Verf. des Patentes 185599 (vorstehend) erhält, durch gelindes Erhitzen bei Ggw. von wenig Ätzalkali oder Alkalicarbonaten oder unter Zusatz von bekannten Reduktionsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur reduziert und die so erhältliche Lsg. von kolloidalem Quecksilber dialysiert. Man kann das Verf. auch dahin abändern, daß man eine Lsg. von lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Alkali, bezw. analoge Salze anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder von deren Abkömmlingen mit Reduktionsmitteln u. Ätzalkali oder Alkalicarbonaten bis zur stark alkal. Rk. vers., alsdann eine wss. Lsg. eines Quecksilberoxydsalzes in kleinen Mengen hinzufügt und die entstandene Lsg. von kolloidalem Quecksilber dialysiert. Die kolloidalen Lsgg. sind recht haltbar. Auch lassen sich daraus mehr oder weniger haltbares, festes, kolloidales Quecksilber, es sei durch weiteres Eindampfen, es sei durch Fällung mit Aceton, A. oder anderen Reagenzien, die Kolloide fällen, gewinnen. Mit Säuren scheidet sich aus der wss. Lsg. Quecksilber ab, das meist nur noch in Natronlauge l. ist.

Bibliographie.

- Ehrhardt, B.**, Die Kaliindustrie. Hannover 1907. XII. 76 SS. mit 1 Tafel und 25 Figuren. Mark 1,40.
- Escard, J.**, Le Carbone et son Industrie. Diamant; graphite; charbons; noirs industriels; houille. Paris 1906. gr. in-8. XVIII et 784 pg. av. 129 figures. Mark 22.
- Fink, E.**, Précis d'Analyse chimique. 2. édition, revue et corrigée. (2 parties.) Partie I: Analyse qualitative. Paris 1906. 8. 178 pg. av. 12 figures. Mark 3.
- Gabba, L.**, Manuale del Chimico e dell' Industriale. Raccolta di tabelle, di dati fisici e chimici e di processi d'analisi tecnica. 4. edizione, ampliata. Milano 1906. 12. XIX e 534 pg. c. 12 tabelle. Mark 5.
- Neuhaus, R.**, Lehrbuch der Mikrophotographie. 3., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 3 Tafeln und 68 Figuren. Mark 9.
- Post, J.**, Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte und verbesserte Auflage, herausgegeben von B. Neumann. (2 Bände in 8 Heften.) Band I. Heft 2: Leuchtgas; Calciumcarbid u. Acetylen; Erdöl, Teer- und Schmieröle, Asphalt; Fette, fette Öle, Seifen etc., von J. BECKER, J. H. VOGEL u. a. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 181—488. mit 85 Figuren. Mark 7,50.
- Rychnowsky, A.**, Physikalische Chemie und chemische Technologie. Römerstadt 1906. 8. 20 SS.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge**, herausgegeben von F. B. AHRENS. Band 11. Heft 10 und 11: Schmidt, J., Über Chinone und chinoide Verbindungen. Stuttgart 1907. gr. 8. SS. 359—434. Mark 2,40.
- Thiel, A.**, Chemisches Praktikum für Mediziner. Kurzer Leitfaden für die praktische Einführung in die Grundlehren der Chemie nach neuerer Anschauung nebst analytischen Anwendungen. München 1907. 8. XII u. 126 SS. Leinenband. Mark 1,60.

Schluß der Redaktion: den 22. Juli 1907.

Klasse:

- 22b. F. 21534. Anthrachinonderivate, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen —, Farbfabrikation vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 22/3. 1906.
- 22c. F. 22573. Galleyanine, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der — mit Aminen. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hünningen i. E. 19/11. 1906.
- 22d. A. 13645. Schwefelfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung blauer —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/10. 1906.
- 22f. M. 90458. Zinksulfid, Verfahren zur Herstellung

Klasse:

- von — aus sinkhaltigen Mineralien. Joannes Claude Antoine Meyer, Lyon, Frankr. 23.8. 1906.
- 27b. R. 21189. Gase oder Dämpfe, Verfahren zur Verdünnung oder Absaugung von — mit Hilfe einer Flüssigkeit; Zus. z. Pat. 166046. Hermann J. Reiff, Stuttgart. 25/5. 1906.
- 40b. D. 17131. Kupfer, Verfahren zur Herstellung von Legierungen von — und Eisen. Fritz Dannert, Berlin. 15/9. 1906.
- 78c. E. 11632. Nitroglycerinfabrikation, Verfahren zur Beseitigung der Ausscheidung des Nitroglycerins bei der —. Dr. Richard Escalas und Dr. Milano Novak, München. 10/4. 1906.

Zu kaufen gesucht:

Beilsteio, Handbuch d. organ. Chemie,

mit Ergänzungsbänden und Register: Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, evtl. auch einzelne Bände. Gefl. Offerten erbeten unter **Df. W. 2842** an **Rudolf Mosse, Düsseldorf.** [197]

Großes Eisenhüttenwerk

sucht einen durch und durch erfahrenen, wissenschaftlich gebildeten

Chemiker,

der besonders Routine in der exakten Bestimmung von Chrom, Arsen und Nickel besitzt. Nur durchaus erfahrene, bewährte Herren wollen sich unter Beifügung des Lebenslaufes, der Gehaltsansprüche, Referenzen melden unt. **C.D. 2023** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Köln.** [195]

Technische Chemikalien etc., Massenprodukte.

Bei den Hamburger Exporteuren gut eingeführtes Zweighaus einer englischen Kommissionsfirma, welches bisher nur engl. Chemikalien geführt hat, beabsichtigt die

Exportvertretung

einiger leistungsfähig. deutscher Firmen obiger Branchen für Hamburg u. eventl. auch für London aufzunehmen. Offerten erbeten unter **H. N. 7052** an **Rudolf Mosse, Hamburg.** [200]

Gr. Posten Müllereien billig abzug. Zentrifugal- und Rundsichter, **Zylinder, Aspirateure,** Elevatoren, einf. u. Dopp.-Schnecken-Mahlgänge m. französ. u. Kunststeinen, Reinigungs- v. Kapler u. Holzhausen, Trieurs, Griesputzmasch., 1 Druckschlauchfilter m. 168 Schlüchchen. **Wilh. Höntsch, Dresden-A., Freiburgerstr. 30.** [196]

Ideen, Erfindungen und Patente kauft

Chiffre **K. B. 77** Rud. Mosse, Frankfurt a. M. [188]

Braunstein bis 95%, Flußspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-

Arnstadt i. Th. [184]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,
Freiburg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Knet- & Misch-
Maschinen



für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie.

Draiswerke
G. m. b. H.
Mannheim-Waldhof.

[127]



Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Thür.

fertigen in ihren beiden Fabriken [133]
chemische und technische Artikel, Laboratorien-Utensilien etc.

Gegründet 1903 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen

Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation

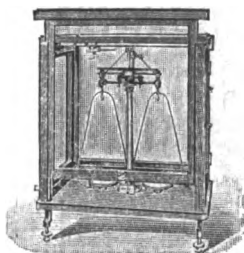
für technische und chirurgische Zwecke.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

**Sämtliche Rohmaterialien für die chemische
und chemisch-technische Industrie.**

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester
und flüssiger Form. [162]



Paul Bunge, Hamburg, Ottostrasse 13. Mechanisches Institut,

gegründet 1866. [126]

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Waagen, empfiehlt
seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen
Waagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur und besonderer Ehrenpreis von Fr. 600.—. Weltausstellung Paris 1900
Grand Prix. Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

—● Preislisten in drei Sprachen kostenfrei. —

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEÜSSER in Friedenaub. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. E. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (8. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Zeller (L. H.), Halter für Kolben, Probiergläser etc. 501.
Schlemmer (H.), Destillieraufsätze für leicht siedende Fl. 501.
Stähli (F.), Empfindlichkeit moderner Meßinstrumente 501.
Rebenstorff (H.), Verwendung der Senkwaage mit Zentigrammspindel 501.
Szilárd (B.), Isolationsgefäß 502.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nasini (R.), Wichtigstes Problem der Chemie 502.
Swarts (F.), Neue Atomgewichtsgrundlage 502.
Vandevelde (A. J. J.), Salzlsgg. und Geschwindigkeit chemischer Rkk. 503.
Horn (D. W.), Best. von Umwandlungstemperaturen 503.
Gossner (B.), Spezif. Gew. bei isomorphen Reihen 503.
Bingham (E. C.), Löslichkeit 503.

Fuchs (K.), Van der Waalsche Formel 504.
Liesegang (R. E.), Bei Diffusionen auftretende Schichtungen 504.
Schulze (G.), Verhalten von Tantalelektroden 504.
Athanasiadis (G.), Best. des Widerstandes und der Kapazität mit Gleichstrom und Telephon 504.
Villard (P.), Elektr. Entladung in Gasen 505.
Barkow (E.), Entstehung von Nebel bei Wasserdampf und anderen Dämpfen 505.
Chapman (D. L.), Chadwick (S.) und Ramsbottom (J. E.), Chem. Vorgänge in Gasen unter der Einw. von ultraviolettem Licht 505.
Gran (A.) u. Russ (F.), Verhalten des elektr. Flammenbogens in Gasen 506.
Doglio (P.), Dauer der Emission der Kathodenstrahlen in Vakuumröhren 506.
Laub (J.), Sekundäre Kathodenstrahlen 506.
Füchtbauer (Ch.), Sekundärstrahlen 506.
Walden (P.), Lichtbrechungsvermögen und elektrolyt. Dissoziation organischer Lösungs-

und Ionisierungsmittel 507. — Drehungsvermögen in Legg. 508.
 Shinn (F. L.), Opt. Drehungsvermögen von Salzen in verd. Legg. 509.
 Fredenhagen (C.), Emissionsursache der Bunsenflammenspektren 509.
 Cantone (M.), Emissionsspektrum verdünnter Gase bei der Temp. der fl. Luft 510.
 Euler (H.), Gleichgewicht und Endzustand bei Ensymrkk. 510.
 Mitlscher (W.), Mikrophotographien 511.
 François-Franck (Ch. A.), Mikrophotographie in Farben 511.

Anorganische Chemie.

Leduc (A.), Anwendung der Formeln für die specif. Volumina auf die Berechnung der Änderung des Dampfdruckes des W. mit der Temp. 511.
 Kohlrausch (F.), Ionenbeweglichkeiten in W. 512.
 Hoffmann (F.) u. Rothe (R.), Amorpher Schwefel 512.
 Tinkler (Ch. K.), Perhalogensalze 512.
 Spring (W.), Veränderung von Phosphaten infolge Pressung oder mechan. Deformation 513.
 Paschen (F.), Dopplereffekt im Spektrum der Kanalarahnen des H 513; des O 513.
 Niccolai (G.), Specif. elektr. Widerstand reiner Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen 514.
 von Wogau (M.), Diffusion von Metallen in Hg 514.
 Rudolfi (E.), B. von Calciumcyanamid und Calciumcarbid 515.
 Massuccelli (A.), Hydrate v. Aluminiumfluorid 515.
 Gröger (M.), Normale Kaliumdoppelchromate 516.
 Hüfner (G.), Aufnahme von NO durch Legg. von Ferro-, Nickel-, Kobalto- u. Mangansalzen 516.
 Cohen (L. J.), Doppelphosphate des (Ferri-) Eisens und des Al 517.
 Doeltz (F. O.) u. Graumann (C. A.), Reduktion von ZnO 517; von CdO 518.
 Ramsay (W.), Radiumemanation 518. — Chem. Wrkg. von Radiumemanation auf dest. W. 519.
 Eve (A. S.) u. Adams (F. D.), Einfluß von Druck auf die Strahlung von Ra 519.
 Schenck (R.) u. Rassbach (W.), Gleichgewichte bei der Rk. zwischen PbS und seinen Oxydationsprodd. 520.
 Lottermoser (A.), Darst. von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide 520.
 Fitzgerald (F. F.), Rkk. in fl. NH₃; Kaliumammonozinkat, Cupronitrid und ein ammonobasisches Mercuribromid 521.
 Hall (R. D.), Vereinigungen der Sesquioxyde mit sauren Molybdaten 521.
 Weinland (R. F.) u. Stors (L.), Chlorierte und bromierte Niobate und chlorierte Tantale 523.

Weinland (R. F.) u. Kühl (H.), Verbb. von Stanniumsulfat mit Metallsulfaten 524. — Verbb. des Titansulfats mit Erdalkalisulfaten 524.
 Kühl (H.), Verbb. von Antimonsulfat mit Erdalkalisulfaten und mit Silbersulfat 525.
 Weinland (R. F.) u. Kühl (H.), Verbb. von Molybdänaten mit Sulfaten 525.
 von Pirani (M.), Specif. Widerstand und Temperaturkoeffizient des Ta 525.
 Guillet (L.), Diagramm und Biegsamkeit binärer Legierungen 525.

Organische Chemie.

Stritar (M. J.) u. Fanto (R.), Theorie des Verseifungsprozesses 526.
 Crocker (J. C.) u. Lowe (F. H.), Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Amide durch Alkali 527.
 Steinmetz (H.), Berylliumacetate 528.
 James (Th. C.) u. Sudborough (J. J.), Addition von J an Acetylenäuren 528.
 Harries (C.) u. Himmelmann (A.), Citral 528.
 Rupe (H.), Pfeiffer (S.) u. Splittgerber (J.), Kondensationen mit Citromellal 529.
 Keesom (W. H.), Van der Waalsche ψ -Fläche. Isothermen von Mischungen aus O u. CO₂ 530.
 Dains (F. B.), Ferrocyanide des Ca, Ba u. Mg 530.
 Auld (S. J. M.), Mercuriderivate von Pseudo-säuren, welche die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot$ enthalten 531.
 Morell (R. S.) u. Bellars (A. E.), Verbb. des Guanidins mit Zuckern 532.
 Bischoff (C. A.) u. Fröhlich (E.), Darst. ringförmiger Ester und Äther des Brenzcatechins 532. — Halogenierte Fettäureester des Resorbins und Hydrochins 533.
 Bischoff (C. A.), Ringester aus Äthylenglykol und aus Glycerin 535.
 Brühl (J. W.), Spektrochemie des N 536.
 Sudborough (J. J.) und Thomas (E. R.), Esterifizierungskonstanten substit. Acylsäuren 536.
 Lapworth (A.) und Wechsler (E.), Bk. zwischen Cyandihydrocarvon, Amylnitril u. Natriumäthylat 537.
 Seurti (F.) und Perciabosco (F.), Öl der Myrte 539.
 Thorpe (J. F.), B. von 1,4-Naphthylendiamin aus γ -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureester 539.
 Urban (G.), Gemischte Chinhydrone 540.
 Van Gulik (D.), Absorptionsspektrum des Chlorophylls 541.
 Tschitschibabin (A. E.), Diphenyl- γ -pyridylcarbinol 541.
 Bogert (M. T.) u. Nelson (J. M.), Synthese von 1,3,6,8-Naphthotetrazinen aus p-Diaminoterephthalsäure und aus Derivaten derselben 542.
 Vongerichten (E.) u. Hübner (O.), Einw. von Halogen auf Morphinoderivate 544.

Fischer (Emil) u. Abderhalden (E.), B. von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine 545.
 Morochowets (L.), Verhalten des Globulins zu den Salzen 546.

Physiologische Chemie.

Gerber (C.), Lab. der Crustiferen 546.
 Drabble (E.) u. Nierenstein (M.), Bastardblauholz von Jamaika 547.
 Chiappella (A. R.), Boletus Bellini, Inzenga 547.
 Fleig (C.), Wrkg. künstlicher salzreicher Sera auf die Blutströmung 548.
 Moor (Wm. O.), Ursache der Acidität des normalen Harnes 548.
 Kühl (H.), Alkal. Gärung des Harnes 548.
 Günther (G.), Spermiengifte 548.
 Landolf (F.), Milchserum 548.
 Lesser (E. J.), Katalase 549. — Gussjareaktion des Blutes 549.
 Caspari (W.) und Winternitz (H.), Nachweis des Übergangs von Nahrungsfett in die Milch durch Jodfütterung 549.
 Roehl (W.), Eiweißumsatz bei der Verdauungsarbeit 549.
 Rosemann (R.), Durch Scheinfütterung gewonnener Hundemagensaft 550.
 De Filippi (F.), Alimentäre Glucosurie bei Hunden mit Ecks Fistel 550.
 Fühner (H.), Organ. Ionenwirkung, speziell des Guanidins 551.
 Gautrelet (J.) u. Gravellet (H.), Physiol. Wrkg. einiger Farbstoffe und ihre Ausscheidung im Urin 551.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Loew (O.), Eiweißbildung in niederen Pilzen 551.
 Pool (J. F. A.), Gärungssarcine 551.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Paternò (E.) u. Cingolani (M.), Desinfektion von Trinkwasser 552.
 Kohn-Abrest (E.), Einw. von Al auf Rum und Handelsalkohole 553.
 Vinson (A. E.), Honigessig 553.
 Hockauf (J.), Safranverfälschungen 554.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wiegel (H.), Verwitterungserscheinungen des basaltischen Olivins 554.
 Edwards (A. M.), Infusorienerden 554.
 Lacroix (A.), Petrograph. Zus. des Vesuv-Somma-Massivs 554.
 Duparc (L.) u. Pearce (F.), Bas. Gesteine der Tschinapakette 555.
 Potonié (H.), Entstehung der Steinkohle und des Petroleums 555.
 Poni (P.), Zus. der rumän. Erdöle 556.

Analytische Chemie.

Schloesser (W.), Prüfung maßanalytischer Meßgeräte 557.
 Becker (C.), Schwefelbestimmungssapp. 557.

Burgess (W. T.), Volumetr. Best. von Kalk und Magnesia im W. 557.
 Müller (F. C. G.), Herst. acidimetr. Urmaße im Unterricht 558.
 Vriens (J. G. C.), Maßanalyt. Bestimmung des N in Nitraten 558.
 Jörgensen (G.), Best. der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure 559.
 Lidow (A.), Volumetr. Best. des H in mineral. und organ. Substanzen 559.
 Tarugi (N.), Best. des K 559.
 Gooch (F. A.) u. Newton (H. D.), Best. des Fe in Ggw. von Ti 560.
 Fischer (A.), Elektrolyt. Nickelfällung aus Ammoniumoxalatlg. 560.
 Hardy (H.) und Richens (B. E.), Frakt. Dest. mit Wasserdampf 560.
 Sjöllema (B.), Direkte Feuchtigkeitsbest. 560.
 Gabutti (E.), Neue Rk. des Formaldehyds 560.
 Goy (S.), Acidimetr. Best. des Quecksilbercyanids 560.
 Gadamer (J.), Atoxyl beim forens. As. Nachweis 561.
 Pellet (L.), Verwendung eines Tiegels mit einer Schicht Platinmoor bei der Best. der Glucose 561.
 Krapf (K.), Extraktbest. in Gerste 561.
 Utz (F.), Verwendung des Refraktometers zu Harnunters. 562.
 Schmid (A.), Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn 562.
 Angelico (F.) und Pitini (A.), Toxikolog. Nachweis des giftigen Prinzips von Atractylis gummifera 562.

Patente.

Ploek (C.) u. Mehner (H.), Beseitigung der Kaliumsalzendungen durch Kalk und Verwendung zum Bergeversatz 562*.
 Zimmer (C.), Bierbereitung 563*.
 Ljubimow (P.) u. Engel (F.), Darst. und Benützung von Denaturierungsmitteln für Spiritus aus Rückständen der Destillation von Holz zwecks Leuchtgasgewinnung 563*.
 Nitritfabrik Cöpenick, Darst. von Hefe und Vergären von Brennerreimaischen mit Milchsäure und einer f. Fettsäure 563*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Textilfasern 563*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. 563*.
 Feurstein (C.), Darst. eines ll. Präparates zum Schwarzfärben tier. Fasern 564*.
 Kalle & Co., Erzeugung von roter Färbung auf der Faser 564*.
 Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Färben von Haaren 564*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. licht- und walkechter blauer, bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle 564*.
 Ribbert (P.), Darst. von Atzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrolyst ätzbaren Färbungen 564*.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Drucken mit Schwefelfarbstoffen 565*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ätzen gefärbter Böden 565*.

Sünder (C.), Erzeugung von Weiß- oder Bunttätseffekten auf Naphthylaminbordeaux 565*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ätzen mittels Hydrocouliten 566*.
Ätzen von gefärbten Textilfasern 566*.

Knoll & Co., Darst. von Sulfosäuren acetylierter Morphine 566*.

Bibliographie 566.

Namenregister.

- Abderhalden, E. 545.
Adams, F. D. 519.
Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 564.
Angelico, F. 562.
Athanasiadis, G. 504.
Auld, S. J. M. 531.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 563.
564. 565. 566.
Barkow, E. 505.
Becker, C. 557.
Ballars, A. E. 532.
Bingham, E. C. 503.
Bischoff, C. A. 532.
533. 535.
Bogert, M. T. 542.
Brühl, J. W. 536.
Burgess, W. T. 557.
Cantone, M. 510.
Caspari, W. 549.
Chadwick, S. 505.
Chapman, D. L. 505.
Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer 565.
Chiapella, A. R. 547.
Cingolani, M. 552.
Cohen, L. J. 517.
Crocker, J. C. 527.
Dains, F. B. 530.
De Filippi, F. 550.
Doeltz, F. O. 517. 518.
Doglio, P. 506.
Drabble, E. 547.
Duparc, L. 555.
Edwards, A. M. 554.
Engel, F. 563.
Euler, H. 510.
Eve, A. S. 519.
Fanto, B. 526.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 563.
Feurstein, C. 564.
Fischer, A. 560.
Fischer, E. 545.
Fitzgerald, F. F. 521.
Fleig, C. 548.
François-Franek, Ch. A. 511.
Fredenhagen, C. 509.
Fröhlich, E. 532. 533.
Fuchs, K. 504.
Füchtbauer, Ch. 508.
Fühner, H. 551.
Gabutti, E. 560.
Gadamer, J. 561.
Gautrelet, J. 551.
Gerber, C. 546.
Gooch, F. A. 560.
Gomner, B. 503.
Goy, S. 560.
Grau, A. 506.
Graumann, C. A. 517. 518.
Gravellat, H. 551.
Gröger, M. 516.
Günther, G. 548.
Guillet, L. 525.
Hall, R. D. 521.
Hardy, H. 560.
Harries, C. 528.
Himmelmann, A. 528.
Hockauf, J. 554.
Hoffmann, F. 512.
Horn, D. W. 503.
Hübner, O. 544.
Häfner, G. 516.
James, Th. C. 528.
Jörgensen, G. 559.
Kalle & Co. 564.
Keesom, W. H. 530.
Knoll & Co. 566.
Kohlrausch, F. 512.
Kohn-Abrest, E. 553.
Krapf, K. 561.
Kühl, H. 524. 525. 548.
Lacroix, A. 554.
Landolf, F. 548.
Lapworth, A. 537.
Laub, J. 506.
Leduc, A. 511.
Lesser, E. J. 549.
Lidow, A. 559.
Liesegang, R. E. 504.
Ljubimow, P. 563.
Loew, O. 551.
Lottermoser, A. 520.
Lowe, F. H. 527.
Massucchi, A. 515.
Mehner, H. 562.
Mitlacher, W. 511.
Moor, Wm. O. 548.
Morochowetz, L. 546.
Morrell, R. S. 532.
Müller, F. C. G. 558.
Nasini, R. 502.
Nelson, J. M. 542.
Newton, H. D. 560.
Nicolai, G. 514.
Nierenstein, M. 547.
Nitritfabrik 563.
Paschen, F. 513.
Paternò, E. 552.
Pearce, F. 555.
Pellet, L. 561.
Perciabosco, F. 539.
Pfeiffer, S. 529.
von Pirani, M. 525.
Pitini, A. 562.
Plock, C. 562.
Poni, P. 556.
Pool, J. F. A. 551.
Potoné, H. 555.
Ramsay, W. 518. 519.
Ramsbottom, J. E. 505.
Ramsbach, W. 520.
Rebenstorff, H. 501.
Ribbert, P. 564.
Riehens, B. E. 560.
Roehl, W. 549.
Rosemann, R. 550.
Rothe, R. 512.
Rudolf, E. 515.
Rupe, H. 529.
Rum, F. 506.
Schenck, R. 520.
Schlemmer, H. 501.
Schloesser, W. 557.
Schmid, A. 562.
Schulze, G. 504.
Scurti, F. 539.
Shinn, F. L. 509.
Sjolles, B. 560.
Splittgerber, J. 529. 530.
Spring, W. 513.
Stähli, F. 501.
Steinmetz, H. 528.
Storn, L. 523.
Stritar, M. J. 536.
Sudborough, J. J. 528. 536.
Sünder, C. 565.
Swarts, F. 502.
Sällard, B. 502.
Tarugi, N. 559.
Thomas, E. R. 536.
Thorpe, J. F. 539.
Tinkler, Ch. K. 512.
Tschitschibabin, A. E. 541.
Urban, G. 540.
Utz, F. 562.
Vandevelde, A. J. J. 503.
Van Gulik, D. 541.
Villard, P. 505.
Vinson, A. E. 553.
Vongerichten, E. 544.
Vriens, J. G. C. 558.
Walden, P. 507. 508.
Wechaler, E. 537.
Wetland, R. F. 523. 524. 525.
Wiegel, H. 554.
Winternitz, H. 549.
von Wogau, M. 514.
Zeller, L. H. 501.
Zimmer, C. 563.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 7.

14. August.

Apparate.

Ludwig H. Zeller, *Neue Halterformen für Kolben, Probiergläser, Thermometer u. a.* Es werden 5 federnde Gefäßhalter aus Draht beschrieben und durch Abbildungen erläutert; sie sind gesetzlich geschützt u. von dem wissenschaftlichen Institut für Laboratoriumbedarf, LUDWIG H. ZELLER, Leipziger-R., Ostplatz 5, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 31. 630. 22/6.)
MEISENHEIMER.

H. Schlemmer, *Neue Destilliraufsätze für leicht siedende Flüssigkeiten.* Die beiden nachfolgend beschriebenen und im Original abgebildeten App. sind so konstruiert, daß sich in ihnen gleichzeitig mehrere Kondensate von stufenweise abfallendem Siedepunkt ansammeln, die ihrerseits wieder siedend, so daß gewissermaßen mehrere Dest. in einer Operation ausgeführt werden. Der eine App. besteht aus derart übereinander angeordneten Kugeln, daß sich zunächst in der untersten das erste Kondensat ansammelt. Die nachfolgenden heißeren Dämpfe streichen durch bis nahe auf dem Boden der Kugel gehende Röhren durch das Kondensat und bringen dieses zum Sieden, und während sie selbst ihre schwerer flüchtigen Bestandteile an dieses abgeben, gelangen sie mit den am leichtesten flüchtigen Anteilen des Kondensats durch seitliche Röhren in die nächste Kugel, wo sie das zweite Kondensat bilden etc. In jeder höheren Kugel sammelt sich so ein tiefer siedendes Kondensat, alle Kondensate siedend, und die Dämpfe müssen sämtliche Kondensate durchstreichen, ehe sie in den Kühler gelangen. Damit die Kugeln nicht mehr als halbvoll werden können, führt von der Mitte jeder Kugel ein Abflußröhrchen nach der nächsttieferen. Beim Wegnehmen der Heizquelle entleeren sämtliche Kugeln ihren Inhalt selbsttätig in das Siedegefäß.

Der zweite App. besteht nur aus einer einsigen, mehrmals gebogenen Röhre. Die verschiedenen Kondensate sammeln sich in den unteren Schenkeln an, welche genau so gebogen sind, daß während der Dest. jeder untere Winkel durch Fl. gerade eben abgesperrt ist, die Dämpfe also durch das Kondensat streichen müssen, während im Ruhezustand der Abschluß nicht vollkommen ist. Bei zu starker Kondensation fließt der Überschuß an Kondensat immer in den nächst tieferen Winkel ab. (Chem.-Ztg. 31. 692. 10/7. Wiesbaden.)
BLOCH.

F. Stähli, *Über die Empfindlichkeit moderner Meßinstrumente.* Vergleiche der Empfindlichkeit der menschlichen Sinne mit derjenigen der physikalischen Apparate, Wage, Horizontalependel, Mikroskop u. Ultramikroskop, Spektralapparate, Chromoskope etc., in zusammenfassender Darst. (Apoth.-Ztg. 22. 558—59. 3/7. 566—67. 6/7. Bern.)
LÖB.

H. Rebenstorff, *Weitere Verwendung der Senkwaage mit Zentigrammispindel.* Vf. beschreibt eingehend die Verwendung seiner Senkwaage (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 19. 10; C. 1906. I. 699) zur Best. der D. von Stofftypen, wie Pt u. anderen

Metallen, sowie Kork und Holz, ferner ihre Benutzung als empfindliches Aräometer für Fll. u. bei der Abmessung kleiner Mengen der in W. unl. Gase. Für letzteren Zweck schließt man das Glas in ein dickwandiges Reagenzglas ein u. wägt dieses unter W. mittels der Senkwage. In Betracht kommt diese Art der Volumenbest., vor allem bei *Gasanalysen*, wo ein Gasbestandteil absorbiert wird, und Vf. teilt im Anschluß an die Beschreibung einer Luftanalyse unter anderen noch mit, wie er den *O der Luft* mit dünnen P-Stangen absorbiert oder mit einer Pyrogallussäure-Ätsalkalilsg., die er aus unten umgebogenem Scheidetrichter in das Reagenzrohr strömen läßt. (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* 20. 153—57. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

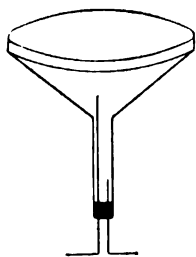


Fig. 5.

B. Szilárd, *Über ein praktisches Isolationsgefäß*. Für das Studium photochemischer Rkk. wird das durch nebenstehende Fig. 5 erläuterte Gefäß empfohlen. Die Beleuchtung erfolgt von oben durch den völlig ebenen Boden, Zu- und Abführung von Fll. oder Gasen geschieht durch die beiden in dem Stopfen angebrachten Röhren. Zur Beleuchtung mit farbigem Licht braucht das Gefäß nur mit einer entsprechend gefärbten Glasplatte bedeckt zu werden. (*Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie* 5. 203—5. Juni. [23/4.] Paris.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raffaele Nasini, *Das wichtigste Problem der Chemie. Mit Bezug auf eine Publikation von Frans Wald*. WALD hat gegen eine Arbeit des Vf. (*Gas. chim. ital.* 36. I. 540; C. 1906. II. 740) polemisiert und Äußerungen des Vf. mißverstanden. Die einschlägigen Publikationen der letzten Zeit werden durchgegangen. Die Phasenregel erlaubt uns nicht, a priori die Grundgesetze der Chemie abzuleiten, doch ist sie von größtem Nutzen bei der Ableitung des Begriffes: chemische Verb. u. homogene Mischung. (*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] 16. I. 847 bis 853. 19/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fréd. Swarts, *Über eine neue Atomgewichtsgrundlage*. Bei dem zunehmenden Ineinandergreifen chemischer und physikalischer Wissenschaft erscheint es Vf. von Vorteil, ein absolutes Atomgewichtssystem zu wählen, das Beziehung zu dem C. G. S.-System hat, und er schlägt vor, das Mol.-Gew. eines Körpers zu definieren als die Menge Stoff, ausgedrückt in g, welche in völlig gasförmigem Zustand durch einen Druck, ein Volumen und eine Temperatur bestimmt ist, wie es die Gleichung $\frac{P V}{T} = R = 10^6$ verlangt, wo P u. V in Dynen und ccm gemessen sind. Setzt man als Energieeinheit das Joule, so wird $\kappa = 1$, und die Mol.-Geww. müssen mit $10 : 8,318 = 1,2022$, rund 1,2 multipliziert werden. Das Atomgewicht des O wäre also 19,2, das des H 1,21. Das Volumen des Grammmoleküls bei 0° und 760 mm wäre 26943 ccm, das elektrochemische Äquivalent 116,141 Coulombs. Ein zweites, aber nicht so direkt ableitbares absolutes System der Atomgewichte ließe sich auf elektrochemischer Grundlage aufbauen, wenn man als elektrochemisches Äquivalent die Menge eines Elements annimmt, die 10^6 Coulombs entspricht. Für $\kappa = 5$ müßte man die heute gebrauchten Atomgewichte mit 1,0359 multiplizieren, um die absoluten zu bekommen. (*Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences* 1907. 212 bis 216. Juli. [2/3.*]) LEIMBACH.

A. J. J. Vandevelde, *Über Salzlösungen und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*. In einer Unters. der Rkk. gewisser Salzlsgg. beweist Vf., daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abhängt von dem Ionisationsgrad, wohl aber von der Art der Ionen, welche in Lsg. sind. (Chemisch Weekblad 4. 381–85. 15/6. Gent. Gemeindelab.)

LEIMBACH.

David W. Horn, *Die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen*. Die vom Vf. angegebene sehr einfache Methode ist zur Best. von Gleichgewichten zwischen festen u. gasförmigen Stoffen anwendbar. Die betreffende dissoziationsfähige Verb. wird in ein Reagensrohr gebracht, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr geführt sind. Dann wird ein bestimmter Druck vorgelegt u. konstant gehalten und das Rohr auf eine Temperatur gebracht, die nicht die zu diesem Druck gehörige Umwandlungstemperatur ist. Durch Aufnahme der Abkühlungs- (oder Erwärmungskurve) mit der Zeit erhält man dann in der bei Schmelzpunktsbestat. üblichen Weise die dem vorgelegten Druck entsprechende Gleichgewichtstemperatur. Auf diese Weise wurden die folgenden Umwandlungstemperaturen bestimmt:

Stoff		p	t°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{NH}_3$	76 cm	15,30—15,32
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	2 „	47,0—48,0
2NaHCO_3	$\longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2 „	90,4—90,48
$\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$	$\longrightarrow \text{AgCl} + 3\text{NH}_3$	76 „	19,4

(Amer. Chem. Journ. 37. 619—28. Juni.)

SACKUR.

B. Gossner, *Das spezifische Gewicht bei isomorphen Reihen*. Die Molekularvolumina (Mol.-Gew. : D.) isomorpher Körper sind nicht gleich, sondern nur mehr oder minder ähnlich, ihre DD. ordnen sich nicht in allen Fällen nach den Molekulargewichten. Es erklärt sich dies damit, daß von zwei isomorphen Körpern mit ähnlicher Größe des chemischen Moleküls dasjenige mit dem kleineren Molekulargewicht die größere D. haben kann. Derartige Fälle machten TOPSOE, CHRISTIANSEN und TUTTON (isomorphe Doppelseleniate und -sulfate der Formel $(\text{SO}_4)_2\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{I}} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bekannt. Letzterer beschrieb (Ztschr. f. Krystallogr. 37. 212) die Reihe $(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{R}^{\text{II}} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}^{\text{II}} = \text{Ni, Co, Cu, Zn}$). Vf. fand (Ztschr. f. Krystallogr. 42. 474; C. 1907. I. 2), daß sämtliche untersuchte Ni-Salze höhere D. haben als die entsprechenden Co-Salze, während die Atomgewichte das Umgekehrte erwarten lassen. Als neues Beispiel führt er $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit D. 2,000 u. $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit D. 2,036 an. Gleiches zeigt eine Reihe von kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen u. eine solche von fluorwasserstoffsäuren Zinkdoppelsalzen. In der folgenden Aufzählung ist allemal in Klammern zuerst das Atomgewicht, an 2. Stelle die D. (Schwebemethode mit Acetylentetrabromid und Toluol mit Hilfe der MOHR-WESTPHAL'schen Wage) gesetzt. In $\text{SiF}_6\text{R}^{\text{II}} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ war $\text{R}^{\text{II}} = \text{Ni}$ (58,7, 2,134), Co (59, 2,087), Cu (63,6, 2,223), Zn (65,4, 2,139). In $\text{RF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ war R = Si (28,4, 2,139), Ti (48,1, 2,106), Zr (90,6, 2,258), Sn (119,0, 2,445). Daß, wie Vf. l. c. angegeben, die Mischbarkeit isomorpher Salze bei großen Differenzen im Molekularvolumen begrenzt ist, wird an folgenden Beispielen weiter belegt: $\text{SiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bilden eine kontinuierliche Mischungsreihe, $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aber sind begrenzt mischbar, indem die Mischkristalle auf Seiten des Co-Salzes bis 70% des Cu-Salzes, die von der Form des Cu-Salzes bis 10% des Co-Salzes enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2373—76. 30/5. München.)

ETZOLD.

E. C. Bingham, *Löslichkeit*. 1. Es werden eine große Anzahl von anorganischen

35*

und organischen, festen und fl. Stoffen auf ihre gegenseitige Mischbarkeit, besw. auf das Auftreten oberer oder unterer kritischer Lösungspunkte hin untersucht. Die Ergebnisse werden in einer Übersichtstabelle mitgeteilt, genaue Zahlen werden jedoch nicht gegeben. Es zeigt sich, daß das Molekularvolumen von großem Einfluß auf die gegenseitige Mischbarkeit eines Stoffpaares ist, indem sich Stoffe mit kleinem Molekularvolumen mit solchen von großem Molekularvolumen häufig nicht mischen. Doch treten auch Ausnahmen von dieser Regel auf. Die Anwesenheit von kleinen Mengen von W. genügt unter Umständen, die Nichtmischbarkeit zweier Stoffe zu erklären. Daher kann diese Tatsache zur Prüfung von Feuchtigkeits Spuren empfohlen werden. (Amer. Chem. Journ. 37. 549—57. Juni 1907. [Juni 1906.] Cavendish Lab. Cambridge, England.)

SACKUR.

Karl Fuchs, *Über die Van der Waalsche Formel*. Vf. wendet sich gegen die Angriffe von O. LEHMANN (Ann. der Physik 23. 469; C. 1907. I. 1299) und sucht sie zu widerlegen oder auf Mißverständnisse zurückzuführen. (Ann. der Physik [4] 23. 385—91. 13/6. [19/4.] Preßburg.)

SACKUR.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die bei Diffusionen auftretenden Schichtungen*. Wird auf eine Schicht von mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. versetzter und erstarrter Gelatinelsg. ein Tropfen $AgNO_3$ -Lsg. gebracht, so diffundiert er unter B. von rotem Silberdichromat hinein, und dieses bildet scharfe, konzentrische Linien. Diese Erscheinung ist von OSTWALD und Anderer durch Übersättigung der Lsg. an naszierendem Silberdichromat erklärt worden. Dagegen sprechen Verss., die Vf. unternommen hat, u. bei welchen nach Erzeugung der Silberdichromatlinien auf die noch nicht trockene Gallertschicht ein Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. aufgesetzt wurde. Dabei bilden sich neue konzentrische Linien um den neuen Kreis, und bei einigen Verss. kreuzen sich die beiden Systeme, offenbar ohne einander zu beeinflussen. Das läßt sich durch die Übersättigungstheorie nicht recht erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 444—47. 11/6.)

BRILL.

Günther Schulze, *Über das Verhalten von Tantalelektroden*. Der Vf. hat das Verhalten von Aluminiumanoden durch die B. einer Gashaut erklärt (Ann. der Physik [4] 21. 929; 22. 543; C. 1907. I. 1018. 1174) u. untersucht, ob sich Tantalelektroden, die nach einem Patent von SIEMENS & HALSKE ebenfalls Ventilwirkung zeigen, derselben Erklärung fügen. Als Material dienten Stäbe aus Tantal, die Methoden waren dieselben wie in den früheren Unterss. Im allgemeinen ergab sich eine vollkommene Analogie zwischen beiden Metallen, doch ließen sich folgende charakteristische Unterschiede feststellen: Die Tantalelektroden formieren sich rascher u. zeigen die Ventilwrgk. in allen untersuchten Elektrolyten, am stärksten in den Lsgg. von Alkalicarbonaten, bei denen Spannungsabdrösselungen von 1000 Volt beobachtet wurden. Diese Wirksamkeit sank in allen untersuchten Elektrolyten stark mit wachsender Konzentration. Der schädliche Einfluß der Erwärmung ist beim Tantal wesentlich geringer als beim Al, dagegen ist der von Stromunterbrechungen hervorgerufene größer. Wiederum scheint der Sitz des Spannungsfalles sich im wesentlichen in einer dünnen Gashaut zu befinden. Außer dem Tantal u. Aluminium zeigen auch Niob, Vanadin u. Magnesium starke Ventilwrgk., andere Metalle nur unter besonders günstigen Umständen und in geringem Maße. (Ann. der Physik [4] 23. 228—46. 13/6. [10/4.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

G. Athanasiadis, *Bestimmung des Widerstandes und der Kapazität mit Gleichstrom und Telephon*. Als Stromquelle bei der WHEATSTONEschen Brückenkombination kann man auch Gleichstrom benutzen, wenn dieser, wie gewöhnlich bei einer

Stadtleitung, von einem Gleichstromdynamo herrührt und undulatorisch ist. Das Telephon muß dementsprechend einen passenden Widerstand besitzen. Bei der Best. des Widerstandes von Elektrolyten wird zur Vermeidung der Elektrolyse ein Kondensator eingeschaltet. (Ann. der Physik [4] 23. 392—94. 13/6. [3/4.] Athen.)

SACKUR.

P. Villard, *Über die elektrische Entladung in Gasen*. Vf. hat 1900 gezeigt, daß die elektrische Entladung in einem Gas auf zwei deutlich verschiedene Arten vor sich gehen kann: in Form der gewöhnlichen Entladung in einer GEISLERschen Röhre und in einer zweiten Form, bei der das ganze Gas lebhaft leuchtet, die Kathodenphänomene verschwunden sind, und die wie ein Kurzschluß zwischen den Elektroden wirkt. Der Übergang der ersten Form der Entladung mit steigender Kondensatorspannung in die zweite, sowie besonders die zweite Form selbst werden nunmehr studiert. Während für geringe Intensitäten sich das positive Licht, der dunkle FARADAYsche Raum und die kathodische Strahlung unterscheiden lassen, scheint bei einer bestimmten Intensität das positive Licht die Kathodenstrahlung zu überwinden, und indem die Elektroden durch die positive Lichtsäule wie durch einen Leiter kurz geschlossen werden, verschwindet der FARADAYsche Raum. Nimmt der Strom nun zu, so wird die Länge der positiven Lichtsäule verringert, der Spannungsabfall wird Null: es entstehen Schwingungen und der Lichtbogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1261—64. [10/6.])

BRILL.

Erich Barkow, *Versuche über die Entstehung von Nebel bei Wasserdampf und einigen anderen Dämpfen*. Zur Unters. der Nebelbildung, die durch eine äußere Einw. auf übersättigten Wasserdampf hervorgerufen wird, diente die Spannungsmethode. Durch ein starkes elektrisches Wechselfeld wird ein schön irisierender Nebel erzeugt, der sich nach einiger Zeit absetzt und einen sehr feinen, blauen Nebel zurückläßt. Dieser ist nur bei sehr starker seitlicher Beleuchtung sichtbar. Er tritt auch ohne Entspannung auf, besonders wenn das elektrische Feld sehr stark ist. Dasselbe ergab sich bei der Bestrahlung mit ultravioletttem Licht, während Röntgenstrahlen und die elektrische Spitzen u. Funkenentladung nur den gewöhnlichen homogenen starken Nebel hervorriefen. Offenbar wird der blaue Nebel durch das Entstehen eines Stoffes verursacht, der eine sekundäre Wrkg. der Bestrahlung ist. Dieser Stoff scheint eine Stickstoff-Sauerstoffverb. zu sein; Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd sind, wie Verss. zeigen, als Ursache des blauen Nebels nicht wahrscheinlich. Jedenfalls ist die Anwesenheit von Luft für die Entstehung des blauen Nebels notwendig. In Benzoldämpfen lassen sich Nebel nur sehr schwer herstellen, dagegen umso leichter in Schwefelkohlenstoff, besonders im Licht; auffallenderweise ist allerdings das elektrische Wechselfeld in diesem Falle unwirksam. (Ann. der Physik [4] 23. 317—44. 13/6. [17/4.] Marburg. Phys. Inst.)

SACKUR.

David Leonard Chapman, Samuel Chadwick u. John Edwin Ramsbottom, *Chemische Vorgänge in Gasen unter der Einwirkung von ultravioletttem Licht*. Die Unters. der chemischen Wrkg. von ultravioletttem Licht wird im allgemeinen dadurch erschwert, daß die kurzen Wellenlängen von den meisten Stoffen, auch von den farblosen Gasen, stark absorbiert werden. Deswegen ist es wünschenswert, daß die wirksamen Strahlen auf dem Wege zum Reaktionsgemisch durch nichts anderes als durch ein Vakuum oder durch Quarzglas gehen. Dies erreichen die Vf. dadurch, daß sie das Quarzrohr, das die Reaktionsgase enthält, in das Innere einer Quecksilberbogenlampe einbauen. Der Fortschritt der Rk. konnte durch die Änderung des Druckes verfolgt werden. Zur Prüfung der Wirksamkeit der Anordnung wurde zunächst Sauerstoff oxonisiert und nach 10 Minuten bei 8—9° eine Umwandlung von 3,5% O₂ in O₃ erzielt. Dies ist die größte Ausbeute, die je auf diesem Wege er-

halten worden ist. Mit Gemischen von *Kohlenoxyd* u. *Sauerstoff* wurden interessante Beobachtungen gemacht. Die Geschwindigkeit der Druckänderung war unabhängig von dem Gehalt der Gase an Wasserdampf, doch stieg die Ausbeute an Kohlendioxyd mit wachsender Feuchtigkeit, während die Ozonbildung zurückging. Dies läßt sich dahin deuten, daß immer die gleiche Menge von O_2 -Molekeln in Atome gespalten werden, und diese sich je nach dem Wassergehalt entweder zu O_2 vereinigen oder das CO oxydieren. Auffallender Weise ist Ozon in Ggw. von Kohlenoxyd gegen ultraviolettes Licht ziemlich stabil, während es nach WARBURG durch gewisse Wellenlängen zersetzt wird. *Kohlendioxyd* wird durch ultraviolettes Licht zersetzt, jedoch nur, wenn es ganz trocken ist. Bei Atmosphärendruck betrug die Zers. etwa 3%, bei 36 mm dagegen 46%. Daraus folgt die wichtige Tatsache, daß bei photochemischen Rkk., die zu einem Gleichgewicht führen, dieses von der Ggw. eines Katalysators, hier des Wasserdampfes, abhängen kann. (Proceedings Chem. Soc. 23. 136. [2/5.]; Journ. Chem. Soc. London 91. 942—52. Mai. University of Manchester.) SACKUR.

A. Grau und F. Russ, *Über das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in einigen Gasen*. In Fortsetzung einer Arbeit über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 115. 1581. 1906) wurden Messungen über den Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke an Lichtbögen in verschiedenen Gasen vorgenommen. Die Spannung wurde elektrostatisch am Voltmeter, die Stromstärke am Hitzdrahtgalvanometer abgelesen. Die 5 cm langen Bogen brannten in Quarzröhren. Zur Verwendung kamen Luft, N_2 (Linde), O_2 (Linde), O_2 (rein), O_2 (elektrolytisch), CO , (Handelsware), CO_2 (rein), H_2 , CO u. SO_2 . Stets sank, wie die beigegebenen Kurventafel zeigten, die Stromstärke mit wachsender Spannung (2000—3500 Volt); doch sind die zu gleichen Stromstärken gehörigen Spannungen ganz verschieden. Sie ordnen sich mit steigender Spannung in der Reihenfolge N_2 , Luft, CO , SO_2 , O_2 , CO_2 und H_2 . Geringe Beimengungen zu reinem O_2 u. CO_2 verschieben die Spannungswerte bedeutend. Beim CO_2 fällt die Spannung mit wachsender Stromstärke am meisten ab, offenbar weil eine Dissoziation in CO u. O_2 eintritt. Auch SO_2 wird zerlegt, und zwar in 8 und O_2 . Auch das Aussehen der Flammen variiert stark von Gas zu Gas. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 345—48. 21/6. [Mai.] Wien. Technol. Gewerbe-Museum.) SACKUR.

Pietro Doglio, *Über die Dauer der Emission der Kathodenstrahlen in Vakuumröhren*. Die Entladungsdauer beträgt 0,0002—0,0003 Sekunden u. hängt in komplizierter Weise von den Verhältnissen im Stromkreise ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16. I. 868—74. 19/5. Pisa. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Laub, *Über sekundäre Kathodenstrahlen*. Beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein erdabgeleitetes Metall findet eine sekundäre Emission von sehr langsamen Kathodenstrahlen statt, deren Geschwindigkeit bei allen Metallen von der gleichen Größenordnung ist. Die Abhängigkeit der Strahlungsstärke von dem Einfallswinkel der Primärstrahlen ist nur eine scheinbare. Offenbar bewirkt jedes auffallende Elektron eine Emission der gleichen Anzahl von sekundären Elektronen. Die Energie der Sekundärstrahlen entstammt nicht der Energie der Primärstrahlen, sondern ist schon im Inneren der Metallatome vorhanden, so daß die Wrkg. der Primärstrahlen nur als eine auslösende aufzufassen ist. (Ann. der Physik [4] 23. 285—300; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 61—87. 13/6. [8/5.] Würzburg. Physik. Inst.) SACKUR.

Christian Fuchtbauer, *Über Sekundärstrahlen*. Die von dem Vf. früher mitgeteilten Ergebnisse (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 394; C. 1907. I. 606) lassen sich

dahin deuten, daß die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen durch die Energie der getroffenen Metallatome bedingt wird. Ebenso wie die Gasmolekeln werden die Metallatome in positive Ionen und negative Elektronen zerlegt, deren Geschwindigkeit nicht durch die ionisierende Strahlung beeinflußt wird. Die Vergrößerung der Emission bei schiebem Einfallswinkel der Primärstrahlen wird durch die vergrößerte Absorption erklärt. (Ann. der Physik [4] 23. 301—7. 13/6. [3/4.] Würzburg. Physik. Inst.) SACKUR.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. VIII. Teil. Lichtbrechungsvermögen und elektrolytische Dissoziation.* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. 55. 683; 58. 479; 59. 192; C. 1906. II. 483; 1907. I. 1379. 1611). Aus dem bisherigen Material folgt, daß die Anomalien in der Refraktion und Dispersion keineswegs fortfallen, wenn keine elektrolytische Dissoziation vorhanden ist, sondern gerade bei Nichtelektrolyten je nach der Natur des Solvens mehr oder weniger stark hervortreten. Auch bezüglich des Zusammenhanges zwischen Refraktionsdispersion und elektrolytischer Dissoziation sind noch nicht alle Schwierigkeiten behoben. Der Vf. untersucht sein „Normalsalz“ *Tetraäthylammoniumjodid* in W., Methylalkohol, Amylalkohol, Benzylalkohol, Glykol, Formamid, Furfurol, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Epichlorhydrin, Acetonitril, Methylrhodanid, Benzyleyanid, Nitromethan und Chinolin refraktometrisch bei 25,0° (n_D). Ferner werden Tetrapropylammoniumjodid u. Phenyläthylidimethylammoniumjodid in 6, bzw. 7 Lösungsmitteln untersucht. Die Eigenrefraktion der Lösungsmittel liegt zwischen 1,327 u. 1,625, die DEK. zwischen 5 und 82, der Assoziationsfaktor zwischen 0,8 (Chinolin) u. 3,8 (W.). Die D.D. der Lagg. werden genau bestimmt. Zur Best. der Brechungsindices dient ein PULFRICH'sches Refraktometer neuester Konstruktion. Die einfache Formel: $\frac{n-1}{d}$ und die Formel: $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$ werden benutzt, um die Refraktion des Gel zu berechnen; sie werden für die Konzentrationsangabe Gramm Substanz in 100 ccm Lsg. umgeformt. Die Refraktionswerte der Lösungsmittel stimmen mit BRÜHL's Daten sehr gut überein.

Das molekulare Brechungsvermögen des Tetraäthylammoniumjodids in ein und demselben Lösungsmittel ist von der Konzentration (die sich bei den Vers. in maximo im Verhältnis 1 : 4 ändert) unabhängig, aber hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Nach der Quadratformel ist das molekulare Brechungsvermögen z. B. in Glykol 58,18, in Methylrhodanid 61,49, während sich für den nicht ionisierten Körper 58,15, für den ionisierten 60,63 berechnet. Diese spektrochemischen Anomalien hängen augenscheinlich mit der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel nicht zusammen, wie sich aus dem Gange der Molekularrefraktionen mit der Verdünnung der Lagg. und den DEK. der Lösungsmittel ergibt. Zu dem gleichen Schluß führt eine Diskussion des Leitvermögens.

Ähnliches gilt für das *Tetrapropylammoniumjodid* (Molekularrefraktion gefunden 76,95—78,77, berechnet für den nicht dissoziierten Körper 76,54, für den dissoziierten 79,04) und das *Phenyläthylidimethylammoniumjodid* (63,97—67,06 in W. u. Methylrhodanid).

Das spektrochemische Verhalten der drei gelösten Salze liefert also kein eindeutiges Kriterium für die ionisierende Kraft des Lösungsmittels.

In jedem Lösungsmittel wächst der Brechungsexponent proportional der Konzentration, aber der Zuwachs, bzw. bei Tetraäthylammoniumjodid in Chinolin und Zimtaldehyd die Abnahme pro Proz. hängt durchaus vom Lösungsmittel ab; der Zuwachs ist um so kleiner, je größer das Eigenbrechungsvermögen des Lösungsmittels ist. Bei einem Brechungsvermögen des Lösungsmittels von 1,605 brechen Lösungsmittel und Lagg. gleich stark, d. h., das Brechungsvermögen des gelösten

Tetraäthylammoniumjodids ist 1,805, das des gelösten Tetrapropylammoniumjodids 1,578, wie sich durch Interpolation und Verw. mit Gemischen von Lösungsmitteln ergibt. Die aus dem Verf. des Vf. folgende graphische Methode, das Brechungsvermögen einer gel. Substanz zu bestimmen, ist allgemein anwendbar.

$(n_D - 1) \frac{M}{d}$ ist der Zeitverlust, den der gelbe Lichtstrahl erleidet, wenn er in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Anzahl von Molekülen des betreffenden gel. Stoffes durchsetzt. Diese Molekularrefraktion hängt mit dem Volumen des gel. Stoffes zusammen, ebenso mit dem Kovolumen des Lösungsmittels. Die Annahme liegt nahe: Je kleiner das Kovolumen des Lösungsmittels, umso größer das Molekularvolumen des gel. Stoffes, und umso geringer der Zeitverlust. Das Molekularvolumen wird unter der Annahme berechnet, daß nur der gel. Körper eine Volumenänderung erleidet, doch ist die Annahme unsicher. Eine Berechnung der Größen ergibt, daß das Molekularvolumen eines gel. Stoffes vom Lösungsmittel stark, von der Konzentration wenig abhängt, daß in der Tat Molekularrefraktion und Molekularvolumen im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis stehen; daß das größte Molekularvolumen in dem Lösungsmittel mit dem kleinsten Kovolumen vorkommt. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 385—415. 11/6. [6/4.] Riga. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifsw.

P. Walden, *Über das Drehungsvermögen in Lösungen*. Erwiderung auf die Arbeit von PATTERSON und THOMSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1243; C. 1907. I. 1377), wo sich weitere Literaturangaben finden. PATTERSON und THOMSON deuten die Ansichten des Vfs. in mißverständlicher Weise. Eine strenge Proportionalität zwischen Mol.-Gew. und Drehungsvermögen erwartet der Vf. nicht. Das Hineinziehen der „konstitutiven Faktoren“ seitens des Vfs. ist eine Arbeitshypothese. Nichtelektrolyte geben oft selbst in 1-n. Lsgg. noch Werte für das Mol.-Gew., die mit der osmotischen Theorie im Einklang sind; die Lsgg., die der Vf. gemessen hat, sind nicht so konz. Die prozentuale Menge der hydratisierten Molekeln ist in verd. Lsgg. von der Konzentration unabhängig. In den optisch untersuchten Lsgg. liegen komplizierte Gemische von einfachen, assoziierten und „hydratisierten“ Molekeln vor. Der Vf. spricht von „Solvatation“, die man in konz. Lsgg. osmotisch nachweisen kann, in verd. Lsgg. kann man nur Polymerisation und Depolymerisation nachweisen. Beide Vorgänge beruhen auf der Wirksamkeit latenter Valenzen, und müssen auch die optischen Konstanten variieren. Die Wrkg der konstitutiven Faktoren beider Lösungsgenossen, die mit der Anwesenheit gewisser polyvalenter Elemente zusammenhängt, ist neben dem Mol.-Gew. des gel. optisch-aktiven Körpers zu beachten. Der Vf. gibt auf Grund der RICHARDSSchen Anschauungen von der Kompressibilität der Atome ein Bild, wie diese chemischen Eingriffe in das optisch-aktive Molekül das Verhalten desselben gegen den polarisierten Lichtstrahl beeinflussen können. Der Vf. diskutiert eine Reihe seiner früher angegebenen Daten nochmals bezüglich des Parallelgehens in den Änderungen des Mol.-Gew. und der Rotation und findet wieder Parallelität, aber nicht Proportionalität, welche letztere gar nicht erwartet werden kann, weil nicht das Mol.-Gew. allein mitspielt. Ein Operieren mit unendlich verd. Lsgg. ist mißlich. Bei Lsgg. in CS, z. B. mißt man dann polarimetrisch die Wrkgg. der Doppelverb. zwischen CS₂ und der optisch-aktiven Substanz, wobei die enorm steigende Rolle des S zur Geltung kommt, osmotisch hingegen ermittelt man nur die Größe der teilweise polymerisierten Moleküle des optisch-aktiven Gel. Einzelne ebullioskopische Messungen von PATTERSON und THOMSON werden beanstandet. Hauptsächlich aber wendet sich der Vf. dagegen, daß jene Forscher seine Arbeitshypothese als Theorie behandelt und als solche scharf kritisiert haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2463—81. 8/6. [1/5.] Riga. Polytechnikum.) W. A. ROTH-Greifswald.

Frederick Lafayette Shinn, Über das optische Drehungsvermögen von Salzen in verdünnten Lösungen. Nach der OUDEMANSschen Regel müssen Salze, die ein aktives Ion enthalten, in völlig dissoziierten äquivalenten Legg. gleiches Drehungsvermögen besitzen, unabhängig vom inaktiven Ion. Zur genauen Prüfung dieser schon von HÄDRICH bestätigten Beziehung untersucht Vf. auf Anregung KAHLENBERGS das Drehungsvermögen einer Reihe von aktiven Salzen in sehr großer Verdünnung.

Verss. mit den *Tartraten* von K, Li, Ba, NH_4 u. *Butylamin* zeigen, daß die Drehungsvermögen (mit Ausnahme von Ba- und Butylamintartrat) bei vergleichbaren Konzentrationen nahezu dieselben sind und mit wachsender Verdünnung abnehmen. Da die Drehungen dieser Salze zu gering sind, um sie in größerer Verdünnung als $\frac{1}{40}$ -n. zu untersuchen, werden diese Verss. unterbrochen u. die spezifischen Drehungen von *Alkaloidsalzen*, u. zwar der salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Salze von *Strychnin*, *Brucin*, *Cinchonidin*, *Morphin* und *Chinin* bestimmt. Diese Salze hat schon HÄDRICH untersucht, und Vf. findet Werte von gleicher Größenordnung, arbeitet aber in größerem Verdünnungsbereich, nämlich von $\frac{1}{100}$ -n. bis $\frac{1}{1200}$ -n. Die *Brucinsalze* zeigen alle stetig abnehmende Rotation. Von *Strychninsalzen* zeigt das Nitrat konstante Molekularrotation für verschiedene Verdünnungsgrade; dagegen Chlorid und Sulfat schwaches Wachstum der Drehung bis zu einem Maximum. Die Rotationen aller anderen untersuchten Salze erreichen in ca. $\frac{1}{100}$ -n. Legg. ein Maximum und nehmen dann mehr oder weniger rasch ab. Dadurch werden z. B. die Drehungen von *Morphinsulfat* u. *Morphinnitrat* mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr verschieden. *Saures salzsaures Chinin* verhält sich ähnlich wie das neutrale Salz. Auch die Drehungen von *Chininoleat* (ölige, s. Fl.) in Chlf.-Legg., also in einem nichtionisierenden Lösungsmittel wachsen mit steigender Verdünnung analog wie bei den anderen Salzen in wss. Leg.

Aus diesen Resultaten schließt Vf., daß die OUDEMANSsche Regel zwar für mäßig verd. Legg. scheinbar trifft, in sehr verd., also noch vollständiger dissoziierten Legg. aber, große Abweichungen auftreten. Es wird kein Vers. zur Erklärung gemacht, sondern Vf. glaubt, daß sich diese Resultate nicht mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie in Einklang bringen lassen. (Journ. of Physical Chem. 11. 201—24. März 1907. [Dex. 1906.] Madison. U. S. A. Univ. of Wisconsin Lab. of Phys. Chem.)

BRILL.

C. Fredenhagen, Über die Emissionsursache der Bunsenflammspektren. (Entgegnung auf eine Kritik des Herrn E. Baur.) BAUR hat in seinem Buch: Kurzer Abriss der Spektroskopie und Colorimetrie FREDENHAGENS Ansicht, daß der Sauerstoff die Alkalienpektren hervorbringe (Ann. der Physik [4] 20. 133; C. 1906. II. 158) zurückgewiesen, weil im Inneren der Bunsenflamme kaum Sauerstoff vorhanden sei. Der Vf. hält seine Ansicht aufrecht, weil die betreffenden Elemente in sauerstofffreien Flammen gar keine oder andere Spektren geben. Ein Element, dessen Affinität zum Sauerstoff der des Wasserstoffs gleich oder überlegen ist, findet im Inneren der Bunsenflamme genügend Sauerstoff, da es das Wassergleichgewicht verschiebt, während ein edleres Element nur im äußeren Mantel der Flamme oxydiert werden kann und somit die Flamme färbt. Verss. mit einem Bunsenbrenner werden beschrieben, bei dem durch ein übergeschobenes weites Glasrohr die beiden Verbrennungszonen weit voneinander getrennt sind. Läßt man durch Gasentw. in einem untergestellten, die betreffenden Legg. enthaltenden Schälchen Salzteile in die Flamme gelangen, so färbt Cu-Leg. nur den äußeren, Li-Leg. fast nur den inneren, auch wenn beide Salze nebeneinander vorhanden sind. Die Flammenspektren des Bunsenbrenners stellen also Reaktionslumineszenzspektren dar, während die z. B. im Lichtbogen auftretenden Linien im mittleren Teil des

Spektrums wirkliche Metalllinien sind. Eine Zunahme der Lichtintensität mit steigender Temperatur ist auch bei Reaktionsspektren selbstverständlich. Es liegt kein einwandfreies Experiment vor, das die Auffassung der Bunsenflammspektren als Thermoluminescenz rechtfertigt. (Physikal. Ztschr. 8. 404—7; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2858—61. 15/6. 22/6. [3/5.] Leipzig. Theoretisch-physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

M. Cantone, *Das Emissionsspektrum verdünnter Gase bei der Temperatur der flüssigen Luft*. Ein und dasselbe Rohr wird bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur der fl. Luft untersucht. Eine Stickstoffröhre zeigt im Rot, Gelb und Grün bei beiden Temperaturen dasselbe Spektrum. Das eigentliche Bandenspektrum aber geht, wenn die Röhre ganz in die fl. Luft eintaucht, in ein Linienspektrum über, wobei eine Verschiebung nicht sicher zu konstatieren ist. An eine Dissoziation der Moleküle ist bei der tiefen Temperatur kaum zu denken. Die hellste Linie des Nordlichtes (5570 Ångstr.) kann nicht als Emission von sehr kaltem Stickstoff erklärt werden, da bei der Temperatur der fl. Luft in jenem Gebiet keine Linie auftritt. Sauerstoff emittiert in fl. Luft nur 4 Linien (635, 615, 544, 534 $\mu\mu$, von denen die zweite die hellste ist) und drei ziemlich schmale Banden. Die Linie 635 $\mu\mu$ tritt bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht bei sehr starker Entladung auf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 901—5. 1/6. Neapel. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. Euler, *Gleichgewicht und Endzustand bei Enzymreaktionen*. Als neue Stützpunkte für die früher gegebene Darst. *katalytischer Rkk.* werden angeführt, daß die Verb. zwischen Ester, bezw. Rohrzucker und Mineralsäure, welche die reagierenden Moleküle (Ionen) bei der Hydrolyse dieser Körper ausmacht, sich bei der katalytischen Aufspaltung des Glycinanhydrids nachweisen ließ, sowie daß racemischer Weinsäureester durch optisch-aktive SS. asymmetrisch gespalten wird, ein Resultat, das nur so gedeutet werden kann, daß sich die Verb. des optisch-aktiven Katalysators mit den beiden Antipoden durch ihre Konzentration u. Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Auch die *Enzymworkgg.* werden nach der Ansicht zahlreicher Forscher durch Verb. zwischen Enzym und Substrat vermittelt.

Enzymatische, monomolekulare Spaltungen sind zum Unterschied von den durch anorganische Katalysatoren bewirkten nicht nur von der Konzentration des Katalysators (Enzyms), sondern auch von dessen Verhältnis zur Substratmenge abhängig; ist die Substanz im Überschuß, so ist die Geschwindigkeit ungefähr proportional der Enzymkonzentration; ist das Enzym im Überschuß vorhanden, so wird die Geschwindigkeit der Substanzkonzentration annähernd proportional. In jedem Falle scheint die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Zwischenprod. proportional zu sein. Andererseits werden auch die Reaktionsprodd. durch die Enzympräparate gebunden. Unter der Annahme, daß sowohl die Verb. Enzymsubstrat, als die Verb. Enzymreaktionsprodd. am Gleichgewicht beteiligt ist, und daß der Endzustand infolge der erhöhten Reaktionsfähigkeit dieser Molekülarten in erster Linie von ihrer Konzentration abhängig ist, ergibt sich folgende Formel für die Gleichgewichtskonstante:

$$R = \frac{K_1 \cdot n [\text{Substrat}]}{K_2 \cdot m [\text{Reaktionsprodukt}]}, \text{ wobei}$$

$$K_1 = \frac{[\text{Enzym-Substrat}]}{[\text{Enzym}] [\text{Substrat}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{Enzym-Reaktionsprodukt}]}{[\text{Enzym}] [\text{Reaktionsprodukt}]}$$

und n und m die reagierenden Enzymsubstrat-, bezw. Enzymreaktionsproduktmoleküle in %, angeben. Nach dieser Gleichung fällt der numerische Wert des enzymatischen Endzustandes mit dem des durch anorganische Katalysatoren bewirkten

Endzustandes nur dann zusammen, wenn $K_1 \cdot m = K_2 \cdot n$; im allgemeinen also werden die Enzyme zu einem anderen Endzustand führen als anorganische Katalysatoren. Das ist in der Tat nach Verss. von TAMMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 16. 281; C. 92. I. 755) und von BODENSTEIN u. DIETZ (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 605; C. 1906. II. 1043) der Fall.

Unabhängig davon, ob das Enzym sich nach BODENSTEIN und nach HENRY zwischen Substrat und Reaktionsprodd. verteilt oder nach ARRHENIUS gleichzeitig beide zu dissoziierbaren Komplexen addiert, liegt die Möglichkeit der gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussung durch Substrat und Reaktionsprodd. vor. Es ist also eine Abhängigkeit des enzymatischen Gleichgewichts sowohl von der Konzentration des Enzyms als der Reaktionskomponenten zu erwarten. Auch mit dieser Folgerung stimmen Verss. von TAMMANN überein.

Nach der erwähnten Annahme von BODENSTEIN u. HENRY ist bei gegebener Konzentration des Enzyms und Substrats Konstanz des Endzustandes zu erwarten. Werden dagegen Substrat und Reaktionsprodd. an verschiedene Stellen desselben Enzymmoleküls gebunden, so kann die eine der beiden Gruppen durch irgend welche Einflüsse inaktiviert werden. Letztere Auffassung läßt also die Existenz ausschließlich spaltend, bzw. synthetisierend wirkender Enzymmoleküle zu; in diesem Falle ist der Endzustand variabel u. beruht auf der relativen Konzentration beider Enzymarten. Die Enzyme stellen dann vielleicht im allgemeinen Gemische rein spaltender u. rein synthetisierender Moleküle, von Enzymen u. Antiensymen dar. Für diese Hypothese werden Beobachtungen über die Antiensyme des normalen Bluteserums herangezogen; auch die bisher bekannten Tatsachen über Reversionswirkung von Enzymen stehen mit ihr im Einklange. Auf Grund der neuen Auffassung ist vielleicht auch die jetzt herrschende Ansicht über Antiensymbildung im Organismus in entsprechender Weise zu modifizieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 146—58. 20/6. [16/5.] Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Wilhelm Mitlacher, *Über Mikrophotographien*. Vortrag über einige technische Gesichtspunkte für die Anfertigung wissenschaftlicher Mikrophotographien, sowie ihre Bedeutung als Illustrations- u. Demonstrationsmittel in der Vorlesung. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 311—13. 25/5. [24/4.] Wien. Pharmakognost. Inst. der Univ.) LÖB.

Ch. A. François-Franck, *Die Mikrophotographie in Farben mit den autochromen Platten von A. und L. Lumière*. Vf. empfiehlt diese Platten für die Mikrophotographie in Farben namentlich von *histologischen* Objekten, aber auch für Aufnahmen von *Krystallen* mit polarisiertem Licht. Über Einzelheiten der Aufnahmen und Vorsichtsmaßregeln ist das Original einzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1340—42. [17/6.*]) BRILL.

Anorganische Chemie.

A. Leduc, *Anwendung der Formeln für die spezifischen Volumina auf die Berechnung der Änderung des Dampfdruckes des Wassers mit der Temperatur*. Zur weiteren Prüfung seiner empirischen Formeln für die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von Gasen von Druck und Temperatur (cf. Ann. Chim. et Phys. 1898—1899) bedient sich Vf. der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung $l = T(V - V') dp/dT$. Das spezifische Volumen des Wasserdampfes bei 99,60° hat Vf. früher zu $V = 1700$ cem berechnet. Danach wird $dp/dT = 26,62$ mm Hg in der Nähe von 100°. Nun hat zwar REGNAULT $dp/dT = 26,93$ gefunden, aber die genaueren

Verss. des Vf. und von CHAPPUIS ergeben in sehr guter Übereinstimmung mit der berechneten Zahl $d\rho/dT = 26,62$. Daraus schließt Vf., daß seine Formeln richtig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1250—51. [10/6.]) BRILL.

Friedrich Kohlrausch, *Über die Ionenbeweglichkeiten in Wasser*. Die Abhandlung von DRUCKER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 81; C. 1907. I. 1092) gibt dem Vf. Veranlassung, seine Ansichten über die Berechnung von Ionenbeweglichkeiten ausführlich darzulegen. Es ist richtig, daß die früher gegebenen Zahlen einer Korrektur bedürfen, besonders da sich unsere Kenntnisse der Überföhrungszahlen verdünnter Lsgg. wesentlich vermehrt haben. An der theoretischen Grundlage aber, dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen und der Annahme vollständiger Dissoziation bei unendlicher Verdünnung ist festzuhalten. Die größte Schwierigkeit bietet wohl die Best. des Gangwertes Δ_0 . Die Annahme DRUCKERS daß dieser schon bei $1/10000$ -n. Lsgg. erreicht ist, ist wohl nicht richtig, weil erfahrungsgemäß für Salze einwertiger Ionen die Beziehung $\Delta_0 - \Delta = P\sqrt{\eta}$ (η = Konzentration) gerade in Lsgg. von $1/1000$ — $1/10000$ -n. sehr genau gilt. Diese Gleichung bietet vielmehr die einsige Möglichkeit, Δ_0 zu berechnen. Für konzentrierte Lsgg. gilt eine Gleichung: $\frac{\Delta_0 - \Delta}{\Delta^k} = C\sqrt{\eta}$.

Durch Kombination mit den neusten Überföhrungszahlen wird folgende Tabelle für die Ionenbeweglichkeiten bei 18° gewonnen:

Cs	Rb	K	Na	Li	Ag	Tl
68	67,5	64,6	43,5	33,4	54,3	66,0
J	Br	Cl	F	SCN	NO ₃	ClO ₄
66,5	67,0	65,5	46,6	56,6	61,7	55,0
						JO ₃
						33,9.

Die Beweglichkeiten mehrwertiger Ionen sind weniger gut bekannt:

$1/2$ Ba	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Pb	Cu	SO ₄	C ₂ O ₄
55	51	51	45	46	46	61	46	68	63.

Die Richtigkeit der Werte ergibt sich dadurch, daß mit ihrer Hilfe das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen geprüft und bestätigt werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 333—44. 21/6. [13/5.] Marburg.) SACKUR.

Fr. Hoffmann und R. Rothe, *Bemerkung zu der Arbeit: „Über den amorphen Schwefel IV.“ der Herren A. Smith und C. M. Carson* (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 685; C. 1907. I. 927). Daß unter gewöhnlichen Verhältnissen ein isothermer Umdampfungspunkt des Schwefels bei 160° nicht vorliegt, haben Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 113; C. 1906. I. 1219) schon vor SMITH gezeigt. Dieser hat vorher einen ganz entgegengesetzten Standpunkt vertreten und nimmt nun plötzlich die Auffassung der Vf. an, ohne aber deren Priorität zu konstatieren. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 448—50. 11/6. [April.] Charlottenburg.) BRILL.

Charles Kenneth Tinkler, *Studien über Perkalogensalze. I. Die B. von Perjodid* beim Zusammengeben einer J-Lsg. und der Lsg. eines Jodids läßt sich mit Hilfe des ultravioletten Absorptionsspektrums feststellen. Denn während weder eine $1/100$ -n. J-Lsg. noch die verd. wss. Lsgg. von Jodiden irgend eine charakteristische Absorption zeigen, gibt die J-Lsg. nach Zusatz verschiedener Jodide immer dasselbe Spektrum, welches durch starke allgemeine Absorption und zwei Absorptionsbänder ausgezeichnet ist. So sind die Spektren von $1/1000$ -n. J-Lsg. nach Zusatz von überschüssigem NaJ, KJ, BaJ₂, MgJ₂, CdJ₂, AlJ₃, HJ, NH₄J u. N(CH₃)₄J iden-

tisch. Der Zutritt eines Jodids ruft auch einen deutlich sichtbaren Farbenwechsel von Rotbraun in Gelb hervor. Das völlig gleichartige Verhalten dieser Legg. läßt darauf schließen, daß in ihnen dasselbe Ion, wahrscheinlich J_2 (DAWSON, Journ. Chem. Soc. London 79. 238; C. 1901. I. 557), enthalten ist. Nach DAWSON läßt sich nun berechnen, daß in einer $\frac{1}{1000}$ -n. J-Lsg. in Ggw. von 0,5% KJ nur $\frac{1}{100}$ des J nicht gebunden ist; fügt man aber mehr KJ hinzu, so ist nur eine kleine Veränderung im Spektrum zu beobachten; es scheint also die weitere B. von Perjodid auf das Spektrum nur geringen Einfluß zu haben, wenn bereits eine größere Menge desselben vorhanden ist. Vergleicht man die Spektren einer J-Lsg. mit kleinem KJ-Gehalt und einer solchen mit überschüssigem KJ, so läßt sich aus der relativen Dicke der beiden Flüssigkeitsschichten, welche dasselbe Spektrum ergeben, annähernd die Menge des gebundenen Jods berechnen. In gleicher Weise läßt sich die Existenz von *Bromidperjodiden* u. *Chloridperjodiden* nachweisen.

Bestimmt man die Menge des gebundenen Jods aus dem Spektrum, so findet man, daß KJ vielmehr J zu binden vermag, als die äquivalenten Mengen KBr u. KCl. Prüft man ferner äquimolekulare Gemische von je zweien dieser Salze, so ergibt sich, daß immer fast die Gesamtmenge des J vom Salz mit dem höheren Mol.-Gew. gebunden ist. Hiernach scheint die Beständigkeit der Perjodide mit dem Mol.-Gew. des vorhandenen Halogenids zuzunehmen. In Übereinstimmung hiermit löst sich Jod in einem Jodid leichter, als im entsprechenden Bromid, u. in diesem leichter als im Chlorid. Ferner bewirken die Fluoride des K, Na oder NH_4 keine Veränderung im Spektrum einer J-Lsg., so daß unter solchen Bedingungen Fluoridperjodide nicht zu entstehen scheinen. — Während alle drei Halogenwasserstoffe in W. Perjodide bilden, vermag HJ allein auch in Chlf. u. A. J zu binden; diese Legg. verlieren aber ihre charakteristischen Spektren, sobald HJ im großen Überschuß vorliegt. — Die B. des blauen Stärkejodids scheint von der Anwesenheit von Perjodiden abhängig zu sein, wenngleich K_2SO_4 oder Na_2SO_4 beispielsweise nach ihrem Absorptionsspektrum so geringe Mengen Perjodid bilden, daß diese für die Blaufärbung der Stärke kaum in Betracht kommen. Es ist aber möglich, daß stets bei dieser Rk. genügend Jodid als Verunreinigung vorliegt, um die Blaufärbung zu bewirken, da schon $\frac{1}{1000000}$ g KJ eine sichtbare Verstärkung der blauen Farbe der Jodstärke hervorruft. Auf der anderen Seite bringt Stärkelsg. die beiden charakteristischen Absorptionstreifen der Perjodide zum Verschwinden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 137. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 996—1003. Juni. Birmingham. Univ.)

FRANZ.

W. Spring, *Über die Veränderungen, die einige Phosphate infolge einer Pressung oder einer mechanischen Deformation erleiden.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 193—211; Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 188—202. Juli. — C. 1907. I. 1383.)

LEINBACH.

F. Paschen, *Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs.* Die Verss. wurden durch die Beobachtungen von STARK angeregt (Ann. der Physik [4] 21. 401), der einen Dopplereffekt bei Kanalstrahlen beobachtet hatte. Die Kanalstrahlen, die in mit Wasserstoff gefüllten Röhren auftreten, wurden spektrophotographiert. Außerdem wurde der Kathodenfall durch eine eingeführte Sonde gemessen. Die Ergebnisse der Messungen haben im wesentlichen physikalisches Interesse, es mag daher an dieser Stelle nur der Hinweis genügen. (Ann. der Physik [4] 23. 247—60. 13/6. [27/3.])

SACKUR.

F. Paschen, *Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Am Serienspektrum des Sauerstoffs, das die Kanal-

strahlen sehr deutlich zeigen, konnte keine Andeutung eines Dopplereffektes gefunden werden. Doch zeigte sich dieser bei einer Reihe von Linien, die gewöhnlich dem „elementary line spectrum“ zugeschrieben werden. Auch negative Sauerstoffionen, die sich in der Richtung der Kathodenstrahlen bewegen könnten, weisen keinen Dopplereffekt auf. (Ann. der Physik [4] 23. 261—67. 13/6. [27/3.]) SACKUR.

Guido Niccolai, *Weitere Untersuchungen über den spezifischen elektrischen Widerstand einiger reiner Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen* (cf. S. 283). Der Vf. gibt tabellarisch und graphisch die mit Al, Ag, Fe, Mg, Ni, Au, Pb, Pt, Cu erhaltenen Resultate. Die Metalle sind meist reine Präparate von KAHLBAUM. Die Hypothese von CLAUDIUS gilt für keines der Metalle, am besten gehorchen ihr noch Ag, Au, Pt und Cu; bei den anderen findet man beträchtliche Abweichungen. Beim Fe und Ni sind die Widerstandsänderungen mit der Temperatur besonders groß und wachsen mit steigender Temperatur. Beim absol. Nullpunkt würde der Widerstand zwar nicht Null, wohl aber sehr klein sein. Beim Cu würde der Widerstand schon oberhalb -273° Null werden. Das Verhältnis der Widerstände bei $+400$ und -189° ist für Ni >26 , für Fe >16 , für Cu >12 , für Al 12, am geringsten für Pt, 7. Verschiedene Kurven schneiden sich. So hat Cu und Ag bei -70° den gleichen Widerstand, oberhalb leitet Ag, unterhalb Cu besser. Bei $+25^{\circ}$ leiten Pt und Fe gleich gut, unterhalb leitet Fe ein wenig besser als Pt, während das Pt bei höheren Temperaturen weit besser leitet als Fe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 906—9. 1/6. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Max von Wogau, *Die Diffusion von Metallen in Quecksilber*. Die Versuche wurden nach der Methode von GRAHAM ausgeführt, die auf dem Übereinanderschichten von Lsg. und Lösungsmittel u. Analysieren räumlich getrennter Schichten beruht. Da aber wegen der geringen Dichtedifferenz zwischen Amalgam u. Quecksilber das Übereinanderschichten Schwierigkeiten macht, so wurde zu diesem Zwecke ein besonderer App. konstruiert. Derselbe besteht im wesentlichen aus einer Reihe planparalleler übereinandergelegter Glasplatten, die mit Bohrungen versehen sind. Durch einen Exzenter können die Platten so geschoben werden, daß die Bohrungen übereinander stehen und eine zylindrische Röhre bilden, andererseits kann diese Röhre in mehrere Teile zerlegt werden, ohne daß Konvektion in der die Röhre füllenden Fl.-Säule entsteht. Der ganze App. konnte auch auf die Temperatur von 100° erwärmt werden. Nach eingetretener Diffusion wurden bei den Amalgamen von Zn, Cd, Sn, Pb und Tl die einzelnen Schichten durch Messung ihrer EMK. gegen das ursprünglich verwendete Amalgam analysiert, die Alkali- und Erdalkali-amalgame wurden mit HCl zersetzt und die überschüssige S. zurücktitriert. Der Temperaturkoeffizient konnte nur bei Zn, Cd und Pb bestimmt werden, weil die anderen Amalgame das Glas angriffen. Die nach der STEFANSchen Gleichung berechnete Diffusionskonstante k stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit älteren Bestimmungen von G. MEYER überein (Ann. der Physik [3] 61. 226). Weder das Produkt $k \times s$ (s = spezifisches Gewicht), noch das Produkt $k\sqrt{M}$ (M = Mol.-Gew.) ist konstant, vielmehr erweisen sich die Diffusionskoeffizienten k als periodische Funktionen der Atomgewichte. Eine theoretische Berechnung von k gelingt unter der Annahme, daß die Metalle im Hg einatomig sind u. die Atome die Gestalt von Kugeln besitzen; die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen bei allen Amalgamen befriedigend überein mit Ausnahme von Zn, Cd, Pb, Cu, bei denen die berechneten Werte doppelt so groß sind wie die gefundenen. Die Ursache dieser Abweichung ist noch nicht aufgeklärt. Folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte von k $\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}$:

Li	8,2°	0,66	Zn	11,5°	2,18
Na	9,6°	0,64	Zn	99,2°	2,90
K	10,5°	0,53	Cd	8,7°	1,45
Rb	7,3°	0,46	Cd	99,1°	2,96
Cs	7,3°	0,45	Pb	9,4°	1,50
Ca	10,2°	0,54	Pb	99,2°	1,92
Sr	9,4°	0,47	Sn	10,7°	1,53
Ba	7,8°	0,52	Tl	11,5°	0,87

(Ann. der Physik [4] 23. 345—70. 13/6. [30/4.] Freiburg i/B. Phys.chem. Institut.)
SACKUR.

E. Rudolf, Über die Bildung von Calciumcyanamid und Calciumcarbid. Vf. behandelt nach einer historischen Einleitung im ersten Teil der Arbeit die Einw. von Stickstoff auf Rohcarbid mit u. ohne Zusätze, im zweiten Teil die Darst. von Calciumcyanamid aus den Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff und außerdem die Frage nach der B. von CaC_2 , da die von ROTHMUND bestimmte Gleichgewichtslage bei der B. von CaC_2 aus $\text{CaO} + \text{C}$ wesentlich zu niedrig ist.

I. Bei den Verss. von Calciumcarbid und Stickstoff wurden beide Stoffe im elektrisch geheizten Porzellanrohr miteinander zur Einw. gebracht. Es zeigte sich, daß mit wachsender Einwirkungszeit eine verstärkte Stickstoffaufnahme stattfand. Durch trocknen N werden bessere Ausbeuten, als mit feuchtem erzielt. Unter 700° wird N_2 nicht gebunden. Die Stickstoffaufnahme wird durch Zusatz von CaCl_2 stark erhöht, ebenso bei Steigerung der Reaktionstemperatur und bei verlängerter Einw. Da neben CaCl_2 (F. 780°) auch Verss. mit $100 \text{ CaCl}_2 + 16,5 \text{ CaF}_2$ (F. 660°) und $100 \text{ CaCl}_2 + 16,7 \text{ CaF}_2 + 8 \text{ CaJ}_2$ (F. 580°) vorgenommen wurden, so konnte Vf. feststellen, daß die gesteigerte Stickstoffaufnahme mit der Verflüssigung des Zusatzes im engen Zusammenhange steht (vergl. dazu die graphische Darstellung im Original).

II. Die Verss., CaCN_2 aus Kalk, Kohlenstoff, Stickstoff herzustellen, konnten nur mit Anwendung eines Kohlerohres zur Ausführung gebracht werden. Zunächst studiert Vf. die Carbidbildung für sich. Er fand, daß merkliche CaC_2 -Bildung erst zwischen 1800 — 1819° eintritt bei einem Partialdruck von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre CO . Die nach NERNSTs Formel aus Dissoziationswärme berechnete Temperatur ist 1990° . Hierauf sollte die Bildungstemperatur von CaCN_2 aus CaO , C , N_2 ermittelt werden. Sie lag nach den Verss. zwischen 1738 — 1753° . Diese niedrigere Temperatur ist aber offensichtlich darin begründet, daß der Partialdruck des CO nur $\frac{1}{10}$ Atmosphäre betrug. Es folgte hiernach, daß CaCN_2 sich nicht direkt aus CaO , C , N_2 bildet, sondern daß erst CaC_2 gebildet werden muß.

Es wurden noch Verss. gemacht, CaCN_2 durch CO zu zers. Nach 10 Min. waren bei ca. 1700° 75% zers. Im Zersetzungsprod. fand sich CaC_2 . (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 170—84. 17/6. [17/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie der Univ.)
MEUSSER.

Arrigo Mazzucchelli, Über die Hydrate von Aluminiumfluorid. Die Angaben in der Literatur über das *Fluoraluminium* und seine Hydrate bedürfen noch in mancher Hinsicht der Ergänzung und Berichtigung. Entgegen OSTWALD (Grundlinien der anorganischen Chemie, II. Aufl., S. 572) ist die wl. Form, in die alle anderen sich umzuwandeln suchen, nicht das wasserfreie Fluorid, sondern das Hydrat $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$. Zur Darst. konz. Legg. von AlF_3 verwendet Vf. 42 g Aluminiumacetat mit 54% Al_2O_3 in etwa 100 cem W. und erhält nach Zusatz von 66 g 40% ig. HF durch kurzes Kochen eine vollständige Leg. Bei der Filtration konz. Legg. bedeckt sich das Filterpapier mit einer gelatinösen Schicht, die sich allmählich in eine weiße, gummiartige M. verwandelt, die sich in W. nur zum Teil

löst. Dasselbe Verhalten zeigt eine Lsg. auch beim Stehen, je nach der Konzentration und der Temperatur tritt die B. der gelatinösen Schicht mehr oder weniger schnell ein. Die sich abscheidende Verb. entspricht etwa der Zs. des beständigen Hydrats $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung von 42 Tln. Acetat, 66 Tln. HF und nur 75 Tln. W. entstehen Aggregate durchsichtiger Krystalle der Zs. $\text{Al}_2\text{F}_6 + 17\text{H}_2\text{O}$, die auch aus verd. Lsgg. unter 0° erhalten werden. Dieses Hydrat hält sich nicht lange und erleidet, selbst vor der Luft geschützt, eine Umwandlung in ein wasserärmeres Hydrat, wohl in die stabile Form $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Resultate von BAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 1103; C. 1903. I. 277) kann Vf. in qualitativer Hinsicht bestätigen, aber auch das von BAUD beschriebene Hydrat scheint in Berührung mit W. in $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ überzugehen. In trockenem Zustande scheint das BAUDsche Hydrat unverändert zu bleiben. Beim Eindampfen irgend welcher Lsgg. von Aluminiumfluorid, besonders verdünnter, zur Trockne wurde ein Hydrat $\text{Al}_2\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, völlig l. in w. W., erhalten. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 775—84. 5/5. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-C8then.

Max Gröger, *Über normale Kaliumdoppelchromate* (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 348; C. 1907. I. 221 u. frühere Arbeiten). Wie bei den früheren Vers. ließ Vf. K_2CrO_4 -Lsg. (fast gesättigt) auf Metallsalzlsg. einwirken und erhielt dabei folgende z. T. schon bekannte Verb.: *Kaliumbariumchromat*, $\text{BaK}_2(\text{CrO}_4)_2$, in kleinen, blaßgelben Körnchen, die etwas K_2CrO_4 adsorbiert enthielten. — *Kaliumstrontiumchromat*, $\text{SrK}_2(\text{CrO}_4)_2$, klumpiger, gelber, aus polygonalen Krystallkörnern bestehender Nd. — *Kaliumcalciumchromat*, $\text{CaK}_2(\text{CrO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe, dünne Krystallnadeln. — *Kaliummagnesiumchromat*, $\text{MgK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe, prismatische Krystalle. — *Kaliumsinkchromat*, $\text{ZnK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe, prismatische Krystalle, neben kleinen Körnchen von basischem Kaliumsinkchromat. Das erstere Salz wird durch langes Waschen mit h. W. in $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{CrO}_4$ umgewandelt. — *Kaliumcadmiumchromat*, $\text{CdK}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe, durchsichtige Krystallkörner. — *Kaliumsilberchromat*, es ist zweifelhaft, ob der erhaltene Nd. als wahre chemische Verb. betrachtet werden darf, oder ob vielmehr ein Gemenge von Kalium- und Silberchromat vorliegt. — *Kaliummercurochromat*, $\text{Hg}_2\text{K}_2(\text{CrO}_4)_2$, glänzende, goldgelbe Flitterchen, die durch W. zu basischem Mercurochromat zers. sind. — *Kaliumbleichromat*, $\text{PbK}_2(\text{CrO}_4)_2$, mattgelber Nd. mit einem Stich ins Orange durch Fällung einer Bleiacetatlg. mit K_2CrO_4 . Aus Bleinitratlg. entstehen Mischungen mit Nitraten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 185—95. 17/6. [19/4.] Wien. Chem. Lab. d. K. K. Staatsgewerbeschule.) MEUSSER.

G. Hüfner, *Über die Aufnahme von Stickoxyd durch Lösungen von Ferro-, Nickel-, Kobalto- und Manganosalzen*. Gelegentlich der Arbeit von MANCHOT und ZECHENTMAYER über die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze (LIEBIGS Ann. 350. 368; C. 1907. I. 608) berichtet Vf. über ähnliche Vers., in denen er zum gleichen Resultat gelangte, nämlich, daß die Absorption für das Verhältnis $1\text{NO} : 1\text{Fe}$ ein Maximum erreicht. Die Absorption wurde für verschiedene Drücke und verschiedene Eisenkonzentrationen gemessen. Eine „irgendwie festere Bindung“ eines dem obigen Verhältnis entsprechenden Teiles NO an das Ferrosalz ließ sich nicht nachweisen. Alles vorher aufgenommene Gas entweicht wieder im Vakuum, und die zurückbleibende Lsg. zeigt schließlich wieder den ursprünglichen Titer.

Ähnlich wie Lsgg. von Ferrosalzen absorbieren Lsgg. von Nickel-, Kobalto- oder Manganosalzen NO reichlich, allerdings ohne Farbenveränderung. Es wird die Absorption von NO in Lsgg. von *Nickelsulfat*, *Kobaltsulfat* und *Manganchlorür* gemessen. Unter gleichen Verhältnissen wirken die Lsgg. in folgender Reihenfolge

absorbierend: am meisten Co-Salz, dann Ni, Fe, Mn. Offenbar steigen die Dissoziationsdrucke der vermuteten NO-Verbb. der verschiedenen Metallsalze in dieser Reihenfolge. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 416—23. 11/6.)

BRILL.

Louis J. Cohen, *Einige neue Doppelposphate des (Ferri-) Eisens und des Aluminiums*. Nach unveröffentlichten Unterss. von J. L. DANZIGER entsteht beim Zusatz von viel überschüssigem Diammoniumphosphat zu einer mit HCl stark angesäuerten FeCl_2 -Lsg. ein weißes Pulver, dessen Zus. der Formel $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{FePO}_4$ entspricht. Vf. hat dieses *Ammoniumferriphosphat* eingehender untersucht. Zur Darst. desselben wird eine 20 g FeCl_2 , 80 ccm HCl (D. 1,2) u. 300 ccm W. enthaltende Lsg. auf 70° erhitzt u. allmählich unter beständigem Rühren mit einer h. Lsg. von 120 g Ammoniumdiphosphat in 200 ccm W. versetzt. Die Färbung der Fe-Lsg. verschwindet allmählich, u. es entsteht dann ein cremefarbiger Nd., der bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen weiß und pulverförmig wird. Die Zus. entspricht der angegebenen Formel. Das Ammoniumdoppelposphat löst sich in HCl mit gelber Farbe, während mit HNO_3 , H_2SO_4 u. H_3PO_4 farblose Lsgg. erhalten werden. Durch k. verd. NH_3 wird das Salz teilweise, durch kaustische Alkalien vollkommen hydrolysiert. Beim Erhitzen mit viel überschüssigem NH_3 geht das Salz vollkommen in Lsg. Aus der rotbraunen Lsg. wird durch 95%igen A. ein *basisches Ammoniumferriphosphat* als brauner, voluminöser Nd. gefällt, dessen Zus. der Formel $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{FePO}_4 \cdot 3\text{Fe}(\text{OH})_3$ entspricht. Vf. sieht das Ammoniumferriphosphat als Derivat einer komplexen Phosphoreisensäure, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, an, und zwar besonders deshalb, weil Fe aus einer Lsg. des Doppelsalzes in Phosphorsäure durch NH_3 nicht gefällt werden kann. Wird eine solche Lsg. tropfenweise mit NH_3 versetzt, so färbt sie sich zunächst gelb. Allmählich vertieft sich die Färbung, es tritt aber auch, wenn die Lsg. stark ammoniakalisch ist, keine Fällung ein. Versetzt man eine FeCl_2 -Lsg. tropfenweise mit verd. Phosphorsäure, bis der zuerst entstandene Nd. wieder gelöst ist, so entsteht eine Lsg. von Ferriphosphat, die sich gegen NH_3 ebenso verhält, wie die Lsg. des NH_4 -Doppelsalzes.

In entsprechender Weise wie beim Fe-Doppelsalze kann ein *Ammoniumaluminiumphosphat*, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{AlPO}_4$, dargestellt werden. Dieses gleicht in seinen Eigenschaften dem Fe-Salze bis auf sein Verhalten gegen Alkalien, in denen es, wie Aluminiumphosphat, vollkommen l. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 714—21. Mai [Febr.] Columbia Univ., HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

F. O. Doeltz u. C. A. Graumann, *Versuche über die Reduktion von Zinkoxyd*. I. Zinkoxyd u. Kohle. 1. ZnO u. Zuckerkohle (von bekanntem Aschengehalt u. von bekannter Verbrennungsgeschwindigkeit), entspr. der Gleichung $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ gemengt, wurden im Schiffchen im Platinwiderstandsröhrenofen auf 900, 950 und 1000° erhitzt und die Gewichtsabnahme des ZnO nach Verbrennen der Zuckerkohle bestimmt. Fig. 6 zeigt die Zunahme der reduzierten Menge mit der Temperatur bei einseitig geschlossenem Rohre links, bei beiderseits offenem Rohre rechts. — II. Zinkoxyd, mit überschüssiger Zuckerkohle gemengt, wurde in einem gut glasierten Marquartrohr im N-Strom auf 800, 850, 900 und 1000° im Platinwiderstandsröhrenofen erhitzt, CO_2 u. CO durch reinen N ausgetrieben, ersteres durch Barytwasser bestimmt, letzteres mittels CuO zu CO , oxydiert u. dieses ebenfalls durch Barytwasser bestimmt. Die Mengen von gebildetem CO_2 u. CO sind im Original angegeben, die Reduktion des ZnO , auf die Stunde bezogen, zeigt Diagramm 7. Die aus ZnS u. ZnCO_3 dargestellten Zinkoxyde reduzierten sich recht gut. — III. Zinkoxyd u. Kohlenoxyd. Reines CO wurde über geglühtes ZnO geleitet und die Temperatur mittels Nickelplatinthermoelement gemessen. Die Ge-

wichtsabnahme des Zinkoxyds zeigt Diagramm 8. (Metallurgie 4. Heft 10. 4 SS.

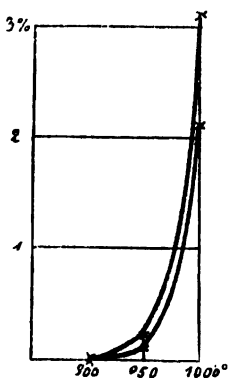


Fig. 6.

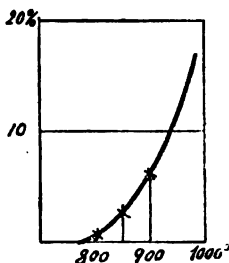


Fig. 7.

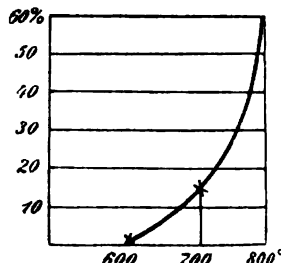


Fig. 8.

22/5. Sep. von den Vf. Berlin. Techn. Hochsch. Metallhüttenmänn. Lab.) BLOCH.

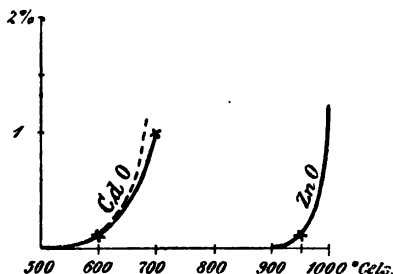


Fig. 9.

F. O. Doeltz und C. A. Graumann,
Versuche über die Reduktion von Cadmiumoxyd. 0,2 g von bei 700° im Platinwiderstandsofen zu beständigem Gewicht gebrachten CdO wurden im Schiffehen mit 0,03 g Zuckerkohle überdeckt oder damit gemengt und das Schiffehen $\frac{1}{2}$ Std. lang verschiedenen Temperaturen im Platinwiderstandsröhrenofen ausgesetzt. Die Resultate und vergleichsweise die Resultate der Reduktion von ZnO zeigt Fig. 9. (Metallurgie 4. Heft 12. 1 Seite Sep. von den Vf. Berlin. Techn. Hochsch. Metallhüttenmänn. Lab.) BLOCH.

männ. Lab.)

William Ramsay, *Radiumemanation*. Vf. gibt eine kurze, vorläufige Mitteilung über Vers., die er in Fortsetzung seiner Entdeckung der Umwandlung von Radiumemanation in Helium unternommen hat. Es wurde nunmehr die Einw. von Emanation auf W. und wss. Lsgg. von Metallsalzen untersucht.

Die Resultate sind kurz folgende: Während Radiumemanation für sich allein (oder in Berührung mit H_2 und O_2) Helium bildet, geht sie in Berührung mit Wasser in Neon über. Neben Neon wird in diesem Falle nur spurenweise Helium gebildet.

Wird hingegen Radiumemanation mit Kupfersulfat- oder Kupfernitrat in Berührung gelassen, so entsteht hauptsächlich Argon (vielleicht daneben noch spurenweise Neon), aber kein Helium.

Das Kupfersulfat, bzw. Kupfernitrat der Lsg. erfährt dabei gleichfalls, offenbar durch die ungeheure Energiemenge, die die Emanation bei ihrem spontanen Zerfall abgibt, eine Umwandlung. Aus der Lsg. wurde das Cu ausgefällt, das Filtrat eingedampft und spektroskopisch untersucht. Es zeigen sich die Na- und Ca-Linien; daneben schwach, aber deutlich die rote Linie des Lithiums. Natur-

lich wurden alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angewendet und die Vers. öfters wiederholt. Da die blinden Vers. mit Wasser und mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., die nicht mit Emanation in Berührung gebracht worden war, nie die Ggw. von Li zeigten, liegt offenbar Umwandlung von Kupfer in Lithium durch den Einfluß der Emanation vor. Ob bei dieser Zers. auch K u. Na gebildet werden, bleibt vorerst noch unentschieden.

Bemerkenswert ist, daß die beim Zerfall von Radiumemanation gebildeten Gase (je nach den äußeren Umständen: Helium, Argon oder Neon) zu derselben Gruppe (zu den nonvalenten Elementen) gehören, wie die Emanation selbst. Analog werden bei der „Zersetzung“ des Kupfers eines oder mehrere der niedrigsten Elemente der Gruppe des Kupfers gebildet. (Nature 76. 269. 18/7. [11/7.] London.)

BRILL.

William Ramsay, *Die chemische Wirkung von Radiumemanation. Teil 2. Wirkung auf destilliertes Wasser.* Es ist bekannt, daß Radiumemanation dauernd Wärme entwickelt, und daß sie Wasser in seine Bestandteile zersetzt. Beide Erscheinungen wurden näher untersucht. 2 in $0,1^\circ$ geteilte Thermometer werden in Vakuumgefäßen nebeneinander aufgestellt, die Kugel des einen enthielt einen Hohlraum, der mit Wasserstoff und Emanation gefüllt war. Diese letztere zeigte nach Füllung mit frischer Emanation eine höhere Temperatur; die Differenz nahm im Verlaufe von Tagen entsprechend der Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation ab u. wurde nach etwa 14 Tagen Null. Ferner wurden verschiedene Proben sehr reinen Radiumbromids in W. aufgelöst und die entwickelte Gasmenge aufgefangen. 0,1 g ergaben im Mittel in 100 Stunden etwa 32 cem, die nach der Explosion einen Überschuß von etwa 5%, Wasserstoff aufwiesen. Wurde das Gas über Hg aufbewahrt, so war der Überschuß an Wasserstoff bedeutend größer, weil das Hg in Ggw. von Ra durch Sauerstoff oxydiert wird. Eine Ursache für den Überschuß an H_2 bei Abwesenheit von Hg konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die folgenden Möglichkeiten, die das Verschwinden von O_2 erklären könnten, wurden experimentell widerlegt: Oxydation des Bromids zu Bromat, B. von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, Zers. des RaBr_2 in Ra und 2 Br. Auch der Ausweg, daß H_2 ein Zersetzungsprodukt des Ra ist, ist sehr unwahrscheinlich, weil die stark aktiven Mineralien, wie Thorianit, nur sehr geringe Mengen H_2 enthalten. Ebenso wie durch Radiumbromid wird Wasser durch die Emanation allein zersetzt, und wiederum entsteht ein Überschuß von Wasserstoff. Selbstverständlich sind alle diese Vers. in Abwesenheit von Hahnfett angestellt, das sehr leicht durch geringe Mengen Sauerstoff oxydiert wird. Die zur Zers. des W. notwendige Energie ist viel geringer, als die gleichzeitig von dem Radiumpräparat abgegebene Menge. Läßt man Radiumemanation auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff einwirken, so tritt eine teilweise Vereinigung ein, die Wrkg. der Emanation ist also eine reversible. Schließlich wurden Versuche angestellt, ob die Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Emanationsmenge W. zersetzt, in einer einfachen Beziehung zur Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation ständen. Diese fielen jedoch negativ aus, und es ist auch wenig Aussicht vorhanden, eine solche zurzeit aufzufinden. (Journ. Chem. Soc. London 91. 931—41. Mai.)

SACKUR.

A. S. Eve u. Frank D. Adams, *Der Einfluß von Druck auf die Strahlung von Radium.* 1 g Barium-Radium-Chlorid wurde in einem Nickelstahlsylinder Drucken bis zu 3000 Atm. pro cem ausgesetzt. Es konnte keine Änderung in der γ -Strahlung konstatiert werden. Danach wird die Radioaktivität oder die Geschwindigkeit der Umwandlung von Ra in Ra A, Ra B und Ra C durch Drucke, die etwa denen ca. 80 km unterhalb der Erdoberfläche entsprechen, nicht beeinflusst. Selbst in solchen Tiefen strahlt also Ra dieselbe Wärmemenge aus wie an der Oberfläche der Erde.

36*

Danach würde sich unter der Annahme, daß das *Radium* in der Erde gleichmäßig verteilt ist, ein viel größerer Temperaturgradient der Erde berechnen als er tatsächlich gefunden wurde. Man muß also diese Annahme fallen lassen u. schließen, daß die Schichten etwa 50 km unterhalb der Erdoberfläche viel weniger Ra enthalten als die Oberflächenschicht. (Nature 76. 269. 18/7. [28/6.] Montreal. MC GILL-UNIV.)

BRILL.

Rudolf Schenck u. W. Rassbach, *Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten. II.* Vff. hatten (S. 209) beim Erhitzen von PbS, PbO und Pb bei ansteigender Temperatur eine andere SO₂-Tensionskurve erhalten, als bei fallender Temperatur und diese Erscheinung auf die Sättigung des geschmolzenen PbO an PbSO₄ zurückgeführt. Der hohe Schmelzpunkt des PbO, 906°, veranlaßt die Vff., in der vorliegenden Arbeit diese Annahme dahin zu korrigieren, daß es sich um eine Sulfatoxydlag. handelt, welche nicht an Sulfat, sondern an Oxyd gesättigt ist und mit festem Oxyd im Gleichgewicht steht. Nach den Verss. scheinen aber auch die Gleichgewichte an mit Sulfat gesättigten Lagg. der Beobachtung zugänglich zu sein. Vff. entwerfen auf Grund ihrer Verss. u. Überlegungen ein Gesamtdiagramm, das im Original einzusehen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2947—50. 22/6. [10/6.] Aachen. Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

LÖB.

A. Lottermoser, *Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide.* Bei der Herstellung des Hydrosols des Mercurisulfids nach WINSSINGER (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 15. 390) durch Fällung von HgCl₂ mit H₂S und Peptisierung des gut ausgewaschenen Geles bei Ggw. von W. durch abermalige reichliche Zuleitung von H₂S wird bis zur Sättigung der Lag. mit H₂S keine Spur des Hydrosols gebildet, die Solbildung beginnt erst bei diesem Punkt, nimmt dann langsam zu und ist erst nach langem Einleiten von H₂S beendet; es entsteht eine tiefbraune, undurchsichtige Fl., die beim Stehen einen Bodensatz bildet. — Man erhält ein Hydrosol auch so, daß man aus sehr verd. HgCl₂-Lag. mit verd. Alkali gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Mercurioxyd in W. aufschlämmt und lange Zeit mit H₂S behandelt; doch bleibt, weil der HgO-Nd. durch Auswaschen nicht ganz von der Solbildung erschwerendem Alkali zu befreien ist, u. weil der Oxydniederschlag sich wegen seiner Schwere am Boden absetzt, ein großer Teil des Sulfids unpeptisiert, und zwar um so mehr, je grobflockiger das verwendete Oxyd war. — Eine weit bessere Darstellungsform des Mercurisulfidhydrosols ist die Zers. einer k. gesättigten Lag. von *Mercuricyanid*, welche in 100 cem ungefähr 12 g enthält, durch H₂S. Zur Reindarst. wendet man die Dialyse an, indem man in das Dialysatorwasser einen schwachen Strom von H₂S leitet und nach Beendigung der Dialyse den größten Teil des Überschusses an H₂S durch CO₂ austreibt; oder man entfernt den Cyanwasserstoff aus dem Hydrosol durch Abdest. unter stark vermindertem Druck in einer H₂S-Atmosphäre, wobei das Hydrosol im Gegensatz zur ersten Reinigungsart in seiner Beständigkeit anscheinend nicht beeinträchtigt wird. Es entsteht so eine tiefbraune, schon in starker Verdünnung undurchsichtige, unverdünnt dargestellt wie Öl am Glase haftende Fl. von D₁₇ 1,0638, welche aber rasch sinkt, z. B. nach eintägigem Stehen auf 1,0370. Das spezifische Gewicht des HgS im Hydrosol würde sich aus dieser D. und dem Gehalt an HgS zu 8,148 berechnen, wird aber durch den Gehalt an H₂S u. CO₂ und durch das im komprimierten Zustand darin enthaltene Wasser herabgedrückt. Auch bei diesem Hydrosol ist die Neigung zur B. eines Bodensatzes vorhanden, doch ist diese bei WINSSINGERS Hydrosol größer als hier, weil hier die Teilchen kleiner sind als bei WINSSINGERS Hydrosol. Die Farbe der Beugungsscheibchen ist durchweg bläulichweiß, das Hydrosol ist also an die Seite des Platinhydrosols zu stellen.

Elektrolyte fällen das Sol sofort zum Gel, beim Sieden ist es beständig, in CO_2 -gesättigtem Zustand gelatiniert es spontan. Beim Vers., aus der ungereinigten Fl. die HCN durch Kochen bei Atmosphärendruck auszutreiben, fällt das Gel aus.

Cuprisulfidhydrosol erhält man, wenn man in die kaltgesättigte Leg. von in W. reichlich löslichem *Glykokollkupfer* H_2S einleitet; man erhält eine tiefbraune Fl., aus welcher Elektrolyte, z. B. HCl , das Gel des CuS abscheiden. Ohne weiteres verwandelt sich eine sd. gesättigte Leg. durch H_2S in das Hydrosol, das bedeutend gehaltreicher, aber tief olivengrün gefärbt ist. Auch verd. Legg. von Glykokollkupfer geben in der Hitze mit H_2S ein olivgrünes Hydrosol, und das in der Kälte gewonnene braune wird beim Erhitzen grün. (Auch aus k. Cu-Leg. gefälltes Gel ist rein braun, in h. Leg. erzeugtes hat deutlich grünen Farbenton.) Durch die braunen Sole beginnt die Absorption vom violetten Teile des Spektrums u. schreitet mit zunehmender Dicke der Schicht oder Konzentration des Hydrosols durch das Blau bis in den Anfang des Grüns, während das Rot ganz intakt bleibt; die grünen Hydrosole dagegen weisen diese Absorption, als auch eine mit steigender Schichtdicke zunehmende Absorption vom roten Teile des Spektrums her auf. Die braunen Hydrosole enthalten fast nur mikroskopische Teilchen, das grüne zeigt unverd. eine unendliche Zahl sehr heller Lichtpunkte. Nach seinem Verhalten ist das Cuprisulfidhydrosol dem Silberhydrosol an die Seite zu stellen.

Mit Hilfe der beiden Salze kann man auch Organosole dieser Sulfide gewinnen, z. B. Alkoholsole aus alkoh. $\text{Hg}(\text{ON})_2$, resp. Glykokollkupferleg. Noch besser geeignet zu *Organosolen* des Cuprisulfids ist *Kupferacetessigester*, mittels welches der Vf. das Ätherosol des CuS erhalten hat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 293—306. 11/4. Dresden. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) BLOCH.

F. F. Fitzgerald, *Reaktionen in flüssigem Ammoniak*. (*Kaliumammonosinkat, Cupronitrid und ein ammonobasisches Mercuribromid*.) (Vgl. FRANKLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 820; C. 1905. II. 603.) Cuprinitrat löst sich in fl. NH_3 unter B. einer blauen Leg. Wirkt Kaliumamid auf diese Leg. ein, so entsteht ein olivengrüner Nd., der beim Erhitzen im Vakuum auf 160° in Cupronitrid, Cu_3N , übergeht. Die Reaktion entspricht der Gleichung:



Der grüne Nd. ist wahrscheinlich Cuproamid oder -imid, das unter Abgabe von NH_3 in das Nitrid übergeht. Letzteres bildet eine schwarze, amorphe M., die durch W. unter beträchtlicher Wärmeentw. zers. wird. Durch H_2SO_4 wird sie in äquivalente Mengen Cuprisulfat u. metallisches Cu umgewandelt. In HCl ist sie vollkommen l. Sie explodiert leicht beim Erhitzen an der Luft, widersteht aber im Vakuum ziemlich hohen Temperaturen.

Bei Einw. von Kaliumamid auf überschüssiges Mercuribromid entsteht, wie schon aus Vers. von FRANKLIN (l. c.) hervorgehen schien, *ammonobasisches Mercuribromid* (*Mercuribromnitrid*), $\text{Hg}:\text{N}:\text{Hg}:\text{Br}$. Die B. erfolgt entsprechend der Gleichung: $2 \text{HgBr}_2 + 3 \text{KNH}_2 = \text{Hg}_2\text{NBr} + 3 \text{KBr} + 2 \text{NH}_3$.

Auf metallisches Zink wirkt eine Leg. von Kaliumamid in fl. NH_3 in analoger Weise ein, wie wss. KOH . Es wird ein gut krystallisiertes *Kaliumammonosinkat* gebildet. Dieselbe Verb. entsteht bei Einw. von Kaliumamid auf Zinkamid. Die analytischen Resultate stimmen nicht ganz auf eine einfache Verb., doch entspricht die Zus. wahrscheinlich der Formel $\text{Zn}(\text{NHK})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 656—65. Mai. Leland STANFORD JR. Univ.) ALEXANDER.

R. D. Hall, *Vereinigungen der Sesquioxide mit den sauren Molybdaten*. SMITH u. dessen Mitarbeiter (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 1229; 26. 1474; C. 1904.

I. 502; 1905. I. 142) haben Verbb. beschrieben, bei denen Oxyde vom Typus R_2O , in den sauren Anteil von Wolframat engetreten sind. Ähnliche Vereinigungen von Alkalimolybdaten mit Sesquioxiden sind seit längerer Zeit bekannt (vgl. FRIEDHEIM u. SAMELSON, Ztschr. f. anorg. Ch. 24. 65; C. 1900. II. 88; STRUVE, Journ. f. prakt. Ch. 81. 449. ? Der Ref.). Durch die vorliegenden Unters. sollte der Nachweis erbracht werden, daß in diesen Salzen tatsächlich Derivate komplexer SS. ($R_2O \cdot MoO_3$) und keine Doppelmolybdate der basischen Oxyde R_2O u. R_2O_3 vorliegen. Dies sollte geschehen: 1. durch Darst. von Alkalisalzen, welche das gleiche Verhältnis von R_2O_3 u. MoO_3 , aber eine größere Menge der Base enthalten, 2. durch Darst. einer Reihe von Salzen durch doppelte Umsetzung, 3. durch Darst. der freien S., und 4. durch Unters. des Verhaltens von Legg. dieser Salze bei der Dialyse.

Ammoniumchromicomolybdat, $3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$, wurde nach der Methode von STRUVE (Kochen der Oxydhydrate mit Alkalitrimolybdat) und durch Kochen von Ammoniumchromalaun mit Ammonium-p-molybdat dargestellt. Blaßrote Krystalle (aus W.). Analog entsteht aus Kaliumchromalaun und Kalium-p-molybdat *Kaliumchromicomolybdat*, $3K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MnO_3 + 20H_2O$. Auch *Ammoniumaluminicomolybdat*, $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 19H_2O$, *Kaliumaluminicomolybdat*, $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$, *Ammoniumferricomolybdat*, $3(NH_4)_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 19H_2O$, *Kaliumferricomolybdat*, $3K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12MoO_3 + 20H_2O$, wurden in ähnlicher Weise dargestellt. Außer den Oxyden der seltenen Erden verbleiben von Sesquioxiden, die im allgemeinen einen basischen Charakter haben, u. mit Alkalimolybdaten in Verb. treten könnten, noch Ni_2O_3 , Co_2O_3 , Bi_2O_3 u. Mn_2O_3 . Ein Wismutammoniummolybdat ist von RIEDERER (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 907; C. 1903. II. 1212) und von MILLER u. FRANK (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 919; C. 1903. II. 1213) beschrieben worden. Unters. über Molybdate, die Manganoxyd enthalten, sind von STRUVE (l. c.), PECHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 29), ROSENHEIM u. ITZIG u. FRIEDHEIM u. SAMELSON (l. c.) ausgeführt worden. Vf. hat diese Unters. s. T. wiederholt. Legg. von Kaliumtrimolybdat u. Mangano-sulfat wurden bei Ggw. verschiedener Oxydationsmittel aufeinander einwirken gelassen. Der Mn-Gehalt der entstandenen Verbb. variiert mit der Menge des angewandten Mangano-sulfats. Bei Darst. des Ba-Salzes durch doppelte Umsetzung zeigte es sich aber, daß das als MnO_2 vorhandene Mn nicht durch Ba ersetzt werden kann, und daß aus den verschiedenen Prodd. ein Ba-Salz von der konstanten Zus. $3BaO \cdot MnO_3 \cdot 9MoO_3 + 12H_2O$ entsteht. Vf. schließt daraus, daß alle diese Salze dem Typus $3K_2O \cdot MnO_3 \cdot 9MoO_3$ entsprechen, und daß in den Salzen, die mehr als 1 Mn auf 1 aktives O enthalten, K durch Mn ersetzt ist. *Kaliummanganosomolybdat*, $3K_2O \cdot MnO_3 \cdot 9MoO_3$, entsteht, wenn die Ggw. überschüssigen Mangano-sulfats vermieden wird. (4 g K_2MoO_4 , 6 g MoO_3 u. 1 g $MnSO_4 + 5H_2O$ werden zusammen gekocht und mit Bromwasser oxydiert.) *Bariummanganosomolybdat* fällt als rötlich-gelber Nd. aus, wenn die wss. Lag. des K-Salzes mit $BaCl_2$ versetzt wird. Durch $AgNO_3$ wird *Silbermanganosomolybdat*, $3Ag_2O \cdot MnO_3 \cdot 9MoO_3 + 6H_2O$, gefällt.

Läßt man in analoger Weise Kaliummolybdat u. Nickelsulfat aufeinander einwirken, so erhält man bei Anwendung von H_2O , Chlor oder Brom als Oxydationsmittel, ebenso wie ohne Oxydationsmittel, ein hellgrünes Doppelmolybdat von K u. zweiwertigem Ni von der Zus. $5K_2O \cdot 3NiO \cdot 16MoO_3 + 21H_2O$ (l. in W.). Wird dagegen Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel angewendet, so entsteht *Kaliumnickelosomolybdat*, $3K_2O \cdot NiO_3 \cdot 9MoO_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$, als dunkelbrauner, fast schwarzer Nd., der beim Kochen mit W. feinkrystallinisch wird. In analoger Weise werden das NH_4 -Doppelsalz, $5(NH_4)_2O \cdot 3NiO \cdot 16MoO_3 + 16H_2O$ u. *Ammoniumnickelosomolybdat* (feine, dunkelpurpurne Krystalle, wl. in W.) erhalten. Aus der wss. Lag. des letzteren wird durch $BaCl_2$ das entsprechende Ba-Salz, $3BaO \cdot$

$\text{NiO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, als brauner Nd. gefällt. — Analog wie beim Ni-Salze konnte auch *Kaliumkobaltosomolybdat*, $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, als grünes Salz gewonnen werden. Die Formeln dieser Derivate von Ni u. Co entsprechen den Formeln der MnO_2 enthaltenden Salze, während sie von den Verbb. des Cr, Fe u. Al abweichen. Das Verhältnis des aktiven O zu Ni oder Co ist 1 : 1. Vf. hält die angegebenen Formeln für die richtigen, obgleich Superoxyde dieser Elemente bisher nicht bekannt sind. Faßt man die Verbb. als Permolybdate auf, so gelangt man zu sehr komplizierten Formeln.

Von den Salzen, welche Alkalimolybdat in Vereinigung mit einem Sesquioxyd enthalten, sind die mit Cr_2O_3 u. Al_2O_3 die beständigsten. Es wurde deshalb eine Lsg. von Kaliumchromicomolybdat dargestellt und mit Lsgg. verschiedener Salze versetzt. Lsgg. von Pb, Ag, Hg', Ba, Bi, Cs, Rb u. Fe gaben Ndd., dagegen nicht die l. Salze von Ni, Al, Mn, Cr, Ur, Co, Cd, Cu, Sr, Ca, Zn, Mg, Hg'' u. Li. Alle diese Ndd. (mit Ausnahme des durch Ferrisalze beim Kochen hervorgerufenen) enthalten Cr, und zwar ist das Verhältnis $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$ wie bei den Alkalisalzen 1 : 12. Wird Kaliumchromicomolybdat aus H_2SO_4 enthaltenden Lsgg. krystallisiert, so tritt, solange der Säuregehalt nicht mehr als 3 Mol. auf 1 Mol. des Salzes beträgt, keine Änderung ein (nur der Krystallwassergehalt verändert sich, da sich aus der sauren Lsg. ein Salz mit $24\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet). Bei größerem Säuregehalt wird die Ausbeute an Kaliumchromicomolybdat geringer, u. neben diesen Salzen scheidet sich ein sehr saures Kaliummolybdat und schließlich Kaliumchromalaun aus. In keinem Falle entstand ein weniger K, aber die gleiche Menge Cr u. Mo enthaltendes Salz. Dagegen entstanden beim Krystallisieren aus KOH enthaltenden Lsgg. an K_2O reichere Salze ($7\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{MoO}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$ u. $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$). Dialysierungsvers. mit Kaliumchromicomolybdat ergaben, daß das dialysierte Salz dieselbe Zus. besitzt, als das ursprüngliche Salz, so daß angenommen werden muß, daß das Salz sich als $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$ in Lsg. befindet. Analoge Vers. mit Salzen der Aluminicomolybdänsäure führten zu entsprechenden Resultaten. Es muß deshalb als festgestellt gelten, daß in diesen Verbb. tatsächlich Derivate komplexer SS. vorliegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 692—714. Juni. Madison. Univ. of Wisconsin.)

ALEXANDER.

B. F. Weinland und Ludwig Storz, *Über chlorierte und bromierte Niobate und über chlorierte Tantalate*. Die dargestellten Niobate leiten sich alle vom Nioboxychlorid, NbOCl_2 , ab u. enthalten auf 1 Mol. NbOCl_2 1 oder 2 Mol. Metallchlorid. Den meisten chlorierten Tantalaten liegt gleichfalls das im freien Zustande nicht bekannte Tantaloxychlorid, TaOCl_2 , zugrunde. Die Nb-Salze entatehen aus einer 10/ig. Lsg. der Nb-Säure in konz. HCl oder HBr u. dem Metallchlorid, sind farblos oder schwach grünlichgelb und regulär krystallisiert, wie die von chlorierten zweibasischen SS. vierwertiger Elemente, z. B. $[\text{Pt}(\text{SnCl}_4)_2]_2$. Nb-Jodide ließen sich nicht darstellen. Ein von RENZ beschriebenes Jodidpyridinjodhydrat erwies sich als frei von Nb.

Die später beschriebenen Tantalate wurden aus alkoh. salzsauren Lsgg. des Tantalpentachlorids erhalten. Die Salze enthalten Krystallalkohol, sind farblos u. in verd. HCl l.

Die Verbb. sind nach WERNER als Chloro-(bromo)-niobanate und Chlorotantalate zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. In diesem beschreiben die Vf. die Darst. der Niob-, resp. Tantsäure, bei der sie im wesentlichen MARIIGNACs Angaben folgten. — Chlorierte Niobate. Eine Lsg., hergestellt durch Eintragen von hydratischer Niobsäure in rauchende HCl u. Sättigen der Suspension mit HCl-Gas bei 0° diente als Ausgangslsg.

Cs-Sals, $\text{NbOCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$, blaßgelbe, teilweise mit Würfeln kombinierte Oktaeder. — *Rb-Sals*, $\text{NbOCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$, gelbe, reguläre, weniger beständige Oktaeder. — *Chinolinsals*, $\text{NbOCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$, farblose Nadeln oder grünlichgelbe, flache Prismen. — $\text{NbOCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot 2\text{HCl}$. B. aus alkoh. salzsaurer Lsg. von Nioborychlorid, in w. A. l. Nadeln. — *Pyridinsals*, $\text{NbOCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$, grünlichgelbe Kryställchen. — $\text{NbOCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, farblose, seidenglänzende Nadeln aus alkoh. Lsg. — $\text{NbOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, farblose, durchsichtige Prismen.

Bromierte Niobate. Eine orangefarbene Lsg. von NbOBr , stellten die Vff. durch Eintragen hydratischer Niobensäure in HBr und Einleiten von gasförmigem HBr bei 0° dar. — *Cs-Sals*, $\text{NbOBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$, ziegelrote, zers. Oktaeder. — *Rb-Sals*, $\text{NbOBr}_2 \cdot 2\text{RbBr}$, dunkelrote, gegen Feuchtigkeit empfindliche Oktaeder. — *Chinolinsals*, $\text{NbOBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr}$, flache, gerade abgeschnittene, orangefarbene Prismen oder, wenn die Ausgangslsgg. stärker erwärmt werden, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — *Pyridinsals*, $\text{NbOBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$, orangefarbene Krystallskelette.

Chlorierte Tantalate. Zur Darst. der chlorierten Tantalate gingen die Vff. von einer Lsg. von TaCl_5 in wss. oder alkoh. HCl aus. In diesen Lsgg. entstehen auf Zusatz von Chinolin-, Pyridin-, Calcium- u. Rubidiumchlorid feinpulverige Abscheidungen, die nur durch mehrmaliges Dekantieren mit starker HCl und Ausschütteln der wss. HCl mit salzsaurer und schließlich reinem Ä. von der Mutterlange befreit werden konnten. Die erhaltenen Prodd. sind pulverig, aber nicht einheitlich. Aus alkoh. Lsg. konnten krystallisierte Verbb. gewonnen werden. — *Chinolinsals*, $\text{TaOCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, farblose Nadeln. — *Pyridinsals*, $\text{TaOCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, farblose, schmale Täfelchen. — $2\text{TaOCl}_2 \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. — $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$, farblose, sechseckige Säulchen mit teilweise aufgesetzten Pyramiden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 223–43. 17/6. [19/4.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. F. Weinland und Hugo Kühl, *Über Verbindungen von Stannisulfat mit Metallsulfaten*. Die Salze wurden mit Ausnahme derjenigen der seltenen Erden aus Lsgg. von Zinnsäure und dem Metallsulfat in konz. H_2SO_4 bei langsamem Abrauchen erhalten. Die Salze der seltenen Erden wurden durch Erhitzen der Sulfate mit einer Lsg. von Zinnsäure in H_2SO_4 dargestellt. Die α -Zinnsäure muß in der Kälte gefällt sein. Alle Salze werden durch W. unter Abscheidung von Zinnsäure zers. Man wird sie als Stannate auffassen, deren Sauerstoff durch SO_4 ersetzt ist. Weiteres über die Konstitution im Original. — *Calciumsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, farblose, reguläre Würfel. — *Strontiumsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Sr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wie voriges. — *Bariumsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, reguläre Würfel. — *Bleisals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, reguläre Würfel. — *Silbersals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ag}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln. — *Kaliumsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{K}_2$, sehr feine Nadeln. — *Rubidiumsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Rb}_2$, sechseckige Blättchen. — *Cersals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{CeH}$, farbloses, mikrokristallines, in sehr verd. HCl l. Pulver. — *Lanthansals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{LaH}$, sechseckige Täfelchen. — *Yttriumsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, mikrokristallines Salz. — *Thorsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Th} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln. — *Wismutsals*, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$, rhombische Blättchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 244–52. 17/6. [7/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. F. Weinland und Hugo Kühl, *Über Verbindungen des Titansulfats mit Erdalkalisulfaten*. Ebenso wie Stannisulfat (s. vorstehendes Ref.) vermag Titansulfat mit Erdalkalisulfaten gut krystallisierende Verbb. zu liefern, die Salze sind alle wasserfrei und werden durch W. unter Abscheidung von Titansäure zers. — *Calciumsals*, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ca}$, würfelförmige, nach SOMMERFELDT pseudokubische Krystalle. — *Strontiumsals*, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Sr}$, pseudokubische Krystalle. — *Bariumsals*,

$3\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{BaSO}_4$, feine Nadeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 253—55. 17/6. [6/5.]
Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Hugo Kühl, *Über Verbindungen von Antimonsulfat mit Erdalkalisulfaten und mit Silbersulfat*. Die Verb. wurden im Anschluß an die in den vorstehenden Ref. beschriebenen hergestellt. Im Gegensatz zu den bekannten Alkalisalzen enthalten die Erdalkalisalze 6 Mol. W., die sich bei längerem Erhitzen auf 110—120° verflüchtigen. — *Calciumsals*, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, feine, seidenglänzende Nadeln. — *Strontiumsals*, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seidenglänzende Nadeln. — *Bariumsals*, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{Ba} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln. — *Silbersals*, $\text{Sb}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ag}$, farblose, würfelförmliche, nach SOMMERFELDT doppeltbrechende Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 256—58. 17/6. [6/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. F. Weinland und Hugo Kühl, *Über Verbindungen von Molybdätnaten mit Sulfaten*. Molybdänsäure aus Ammoniummolybdatlag. durch H_2SO_4 (5—8 Mol.: 1 Mol. Molybdänsäure) gefällt, löst sich wieder auf und gibt beim Eindunsten einheitliche Krystallisationen. Ein analoges Kaliumsals erhält man, wenn man Kaliummolybdänatlösung in gleicher Weise behandelt. Anders zusammengesetzte Sulfatmolybdänate erhält man durch Auflösen von Molybdänsulfat, $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3$, in konz. Legg. von K- oder NH_4 -Sulfat. Alle diese Verb. bilden feine Nadeln, die durch Wasser unter Abscheidung von Molybdänsäure zers. werden, als isomorphe Mischungen aber nicht angesehen werden können, weil sie aus Legg. sehr verschiedener Zus. krystallisieren. $\text{SO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, resp. $6\text{H}_2\text{O}$, seidenglänzende, farblose, an der Luft sich blau färbende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. — $\text{SO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, resp. $9\text{H}_2\text{O}$. Das wasserreichere entsteht aus der molybdänsulfatärmeren Lag. — $3\text{SO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, farblose, zu Warzen vereinte Nadeln. — $3\text{SO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 259—64. 17/6. [7/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Marcello von Pirani, *Notiz über den spezifischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten des Tantal*. BOLTON hat den spez. Widerstand von Tantal zu $0,165 \pm 5\%$ angegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 45; C. 1905. I. 586). Die Ungenauigkeit rührte daher, daß verschiedene Drähte ganz verschiedene Werte gezeigt hatten. Wurden diese jedoch im Vakuum 100—200 Stunden lang auf 1900° erhitzt, so war der Widerstand bei allen Proben übereinstimmend auf $0,146 \pm 0,001$ gesunken; gleichzeitig war der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° von 0,3 auf 0,33 gestiegen. Bei der Temperatur der Tantallampe, etwa 1750°, ist der Widerstand etwa 6 mal so groß wie bei Zimmertemperatur. Diese neuen Werte dürften für reines Tantal charakteristisch sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 344 bis 345. 21/6. [Mai.] Charlottenburg. Glühlampenwerk von SIEMENS & HALSKE.) SACKUR.

Léon Guillet, *Beziehungen zwischen Diagramm und Biegsamkeit binärer Legierungen*. Es werden folgende Fälle unterschieden: I. Die Metalle scheiden sich in reinem Zustand ab. Der Liquidus wird durch zwei Äste eine Kurve mit eutektischem Punkt, der Solidus durch eine einsige Horizontale gebildet. Sind dann beide Metalle biegsam, so sind es auch die Legierungen (Pb-Cd); sind beide Metalle nicht biegsam, so sind es auch die Legierungen nicht. (Bi-Zn in der Kälte.) Ist das eine Metall biegsam, das andere nicht, so ist das Eutekticum, wenn es näher zum biegsamen Metall zu liegt, biegsam (Pb-Sb); im anderen Falle unbiegsam (Pb-Bi). — II. Die Metalle sind im festen Zustande nur bei großem Überschuß eines der Metalle mischbar und bilden keine Verb.; der Solidus bildet eine Horizontale und zwei Kurvenäste. Ist dann eines der Metalle biegsam, so sind die an diesem

Metall reichen Mischungen immer biegsam (Cu-Ag; Ni-Au). — III. Die beiden Metalle bilden Verbb. oder feste Legg., die bei konstanter Temperatur erstarren; der Liquidus zeigt ein oder mehrere Maxima. Die Legierungen, die diesen reinen Verbb. oder reinen festen Legg. entsprechen, sind nicht biegsam. (Cu-Al, Ni-Sb, Ni-Sn, Mg-Al, Au-Sn etc.) Von den anderen Mischungen sind nur diejenigen nahe den beiden Endpunkten des Diagrammes biegsam.

IV. Die Legierungen bilden Verbb. oder feste Legg., die sich beim Schmelzen zersetzen. Diese Verbb. oder festen Legg. sind nicht biegsam (Ni-Sn, Cu-Sn). — V. Die Metalle sind in allen Verhältnissen mischbar. Sind die beiden isomorphen Metalle biegsam, so sind es alle Legierungen (Cu-Ni, Ni-Co, Cu-Pd, Ag-Au); sind die Metalle nicht biegsam, so sind es auch die Legierungen nicht (Bi-Sb). — VI. Die Legierungen erleiden im festen Zustande Umwandlungen. Dann gelten analoge Regeln wie in Fall III. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1273—75. [10/6.])

BRILL.

Organische Chemie.

M. J. Stritar u. R. Fanto, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses*. (III. Mitteilung.) Die Auffassung der Vff. (LIEBIGS Ann. 351. 332; C. 1907. I. 1488), der zufolge bei Einw. von alkoh. Lauge auf Glyceride neben Umesterung (Umesterung = Umwandlung eines Esters, z. B. eines Glycerids, in einen anderen, z. B. einen Alkylester, wohl besser als *Esterumsetzung* u. *Ester austausch*) und Verseifung von Ester auch Verseifung von Glycerid in hervorragendem Maße stattfindet, steht im Widerspruch zur Anschauung von KREMANN (Monatshefte f. Chemie 26. 783; 27. 607; C. 1905. II. 887; 1906. II. 1391), nach der eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist. Bei größeren Mengen von Alkali ist die Umesterung momentan, und die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich als die der Esterverseifung. Bei geringerem Alkalizusatz hingegen kann man den dann bedeutend verlangsamten Prozeß bequem messend verfolgen. Bei Triacetin muß man auf etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Alkalimenge herabgehen, bei *Räböl* ist nur ein Sinken von 16 auf 7% Alkaligehalt der Leg. notwendig. (Zahlen u. Resultate siehe Tabelle im Original.) Man darf wohl annehmen, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorgängige Umesterung im homogenen System dann im merklichen Maße stattfindet, wenn das Verhältnis der Glyceridkonzentration zur Esterkonzentration während eines entsprechenden Teiles der Reaktionsdauer einen gewissen Wert nicht unterschreitet, vorausgesetzt, daß hier ein ähnliches Verhältnis gilt wie für alkoh. Legg. Die Beschleunigung der Verseifung eines *Triacins* (statt Triglycerids) auf dem Umwege über den langsamer verseifbaren Ester ist wohl nur so zu erklären, daß die Umesterung die B. eines homogenen Systems ermöglicht; von dem Moment der Klärung ab dürfte sich das Alkali auf Ester und Glycerid nach Maßgabe der Geschwindigkeit der beiden Rkk. verteilen; abgesehen von der Umesterung, über deren stufenweisen Verlauf eine Angabe von LEWKOWITSCH vorliegt, ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die Glyceridverseifung in diesem homogenen System sich als praktisch stufenweise herausstellt, während sie in inhomogener Leg. praktisch direkt verläuft.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen und zur präzisieren Erklärung ihrer früheren Anschauung nennen die Vff. n-molekular (z. B. quadrimolekular) solche Rkk., bei denen gleichzeitig n Moleküle aufeinander wirken, hingegen Rkk., bei denen n Molekülgattungen ihre Konzentrationen ändern, Rkk. n-ter Ordnung.

Um festzustellen, ob im Verlauf der Rk. mit alkoh. Kali Zwischenprodd. in analytisch bestimmbar Mengen auftreten, verfolgten die Vff. nachstehende Über-

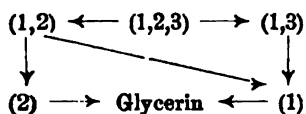
legung: Wird die Einw. des Kalis im gewünschten Augenblick durch Zusatz einer bekannten Menge Essigsäure unterbrochen, deren Überschuß durch Rücktitration gemessen wird, so erfährt man die Menge des zur Verseifung gebrauchten OH. Wird nun die im Reaktionsgemisch enthaltene Seife durch Essigsäure zersetzt u. die abgeschiedene Fettschicht nach dem Verjagen von Alkohol u. Äther, durch Waschen mit W. von Glycerin, Salzen etc. befreit und im sorgfältig getrockneten Rückstand Alkohol und Glycerin bestimmt, so wird im Falle, als beide Rkk. praktisch direkt verlaufen, Zwischenprodd. also nicht auftreten, wenn s die Summe des verbrauchten Hydroxylions, a das Hydroxyläquivalent des gefundenen Alkohols, g des gefundenen Glycerins, e die *Estersahl* (die zur vollständigen Verseifung der in 1 g Fett enthaltenen Glyceride nötige Menge OH-Ion in mg) des ursprünglichen Neutralfettes bedeutet, $s + a + g = e$ sein.

$$a = \text{gefundene Alkoholmenge} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls}}{\text{Verbindungsgewicht des Alkohols}},$$

$$g = \text{gefundenes Glycerin} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls} \times 3}{\text{Verbindungsgewicht des Glycerins}},$$

s = Hydroxylverbrauch zur Verseifung, sämtliche Zahlen in mg für 1-g Öl. Ist aber $s + a + g > e$, so verläuft wenigstens eine der beiden Rkk. stufenweise.

Der Vers. mit Rüböl hat nun das Vorhandensein reichlicher Mengen von Zwischenprodd. ergeben. — Die Vff. geben dann eine annähernde Berechnung des Rückstandes und eine Berechnung der Zus. für direkten Verlauf. Die Zusammenstellung zeigt einen beträchtlichen Überschuß des gefundenen Alkohols (oder Esters) über den für direkten Verlauf berechneten. Das im Rückstand enthaltene Glyceridgemenge zeigt etwa die Zus. eines Diacins. — Es verläuft somit wenigstens eine der beiden Rkk. im homogenen System stufenweise, und zwar sehr ausgesprochen. Und da $g + a > e$ ist, so vollzieht sich die Umesterung stufenweise. Danach wird die Hoffnung, durch Verfolgung des Reaktionsverlaufes in alkoh. Lag. den Mechanismus der Verseifung im homogenen System aufklären zu können, ziemlich aussichtslos, besonders auch deshalb, weil je zwei isomere Di- u. Monacine (1,2- u. 1,3-Diacin und 1- u. 2-Monacin) angenommen werden müssen,



mithin die Umesterung sicher, die Verseifung möglicherweise nach nebenstehendem Schema verläuft. Jede Gruppe setzt sich daher aus 7 Teilrkk. zusammen, so daß einschließlich der Esterverseifung mit 15 Rkk. gerechnet werden muß,

deren Konstanten größtenteils unbekannt sind. (Monatshefte f. Chemie 28. 383 bis 396. 11/5. [7/2.]) Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) BLOCH.

James Codrington Crocker und Frank Harald Lowe, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Amide durch Alkali*. (Forts. von S. 291.) Nach ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 320; C. 99. I. 866) ist der Mechanismus der Esterverseifung durch Alkali nicht derselbe, wie durch SS. Es war daher von Interesse, die Einw. von Alkali und S. auf die Hydrolyse der Säureamide zu untersuchen und das früher begonnene Werk fortzusetzen. Die Methode war dieselbe, die in der früheren Mitteilung beschrieben wurde. Bei allen untersuchten Amidem, nämlich bei *Formamid*, *Acetamid*, *Propionamid*, *Buttersäureamid*, *iso-Buttersäureamid*, *Valeriansäureamid*, *Capronsäureamid*, verlief die Rk. streng bimolekular und proportional der zugesetzten Menge von OH'-Ionen (NaOH). Zwischen 40 und 96° galt die Gleichung:

$$\log K = \log K_0 + B \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + C \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)^2.$$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur ist kleiner, als bei der Verseifung durch SS. Die Geschwindigkeitstemperaturfunktion läßt sich im Anschluß an ARRHENIUS so deuten, daß von allen Molekeln nur ein mit der Temperatur ansteigender Bruchteil „aktiv“ ist. Möglicherweise spielen hierbei Elektronenladungen eine Rolle. (Proceedings Chem. Soc. 23. 135. [2/5.]; Journ. Chem. Soc. London 91. 952—62. Mai. Chemical Department. Polytechn. Inst. Chelsea S.W.) SACKUR.

Hermann Steinmetz, Über *Berylliumacetats*. Vf. teilt die Ansicht GLASSMANNs über die Konstitution des Berylliumacetats (Chem.-Ztg. 31. 8; C. 1907. I. 707) und berichtet über seine eigenen Verss. mit diesem Salz. Als Ausgangsmaterial benutzte er das basische Carbonat aus Phenakit und Berylliumhydroxyd. Aus organischen Lösungsmitteln krystallisierte das Salz in isotropen Oktaedern, die bei Sublimation doppeltbrechende Prismen rhombischer Symmetrie lieferten. Diese sind für gewöhnliche Temperatur labil. Die große Löslichkeit des Salzes deutet auf eine Neigung zur Komplexbildung. Mit Pyridin (Py) entstehen einfach brechende Oktaeder, von 60° an ein Krystallmehl von mkr. kleinen, parallel auslöschenden Prismen der Zus. $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2)_4 \cdot 0.3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Py ist sehr lose gebunden, die Verb. in W. ll. Schmilzt man das Acetat mit der gleichen Menge Eg. und dem 5—6-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid im Rohr ein und erhitzt 2 Stdn auf 140°, so erhält man das neutrale Acetat in mkr. doppeltbrechenden Blättchen in der Zus. $\text{Be}(\text{OH}, \text{CO}_2)_2$. Das Salz ist im Gegensatz zu dem von URBAIN beschriebenen in W., Eg., A., Ä., Chlf. swl., F. über 300°, wobei glänzende Krystalle mit F. 284° sublimieren. Das normale Be-Acetat geht beim andauernden Kochen mit W. in Lag. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 217—22. 17/6. [2/4.] München. Chem. Lab. der min. Staatssammlung.) MEUSSER.

Thomas Campbell James und John Joseph Sudborough, Die Addition von Jod an Acetylsäuren. Die Dijodide der Tetrolsäure und der Phenylpropioisäure entstehen in guten Ausbeuten, wenn man eine konz. wss. Lag. von CuSO_4 (1 Mol.) unter gutem Umrühren langsam in eine wss. Lag. des K-Salzes einer dieser SS, welche auch überschüssiges KJ enthält, einfließen läßt. Nach dem Anwärmen der Lag. u. Abfiltrieren des CuJ , fällt man die Dijodide mit Mineralsäuren. Dieselben Verbb. erhält man, wenn man die Lagg. der K-Salze nach Zusatz von überschüssigem J in KJ-Lag. mehrere Tage stehen läßt. o- u. p-Nitrophenylpropioisäure verbinden sich zwar mit J, die Dijodide sind aber so unbeständig, daß sie nicht isoliert werden können; stets wird das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. — Acetylen-dicarbon säure vermag sich nicht mit J zu verbinden; ebenso verhalten sich Olefinsäuren. Die Best. der Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt, daß die Rkk. bimolekular sind. Die Anlagerung von J verläuft bei der Phenylpropioisäure schneller als bei der Tetrolsäure und bei der Phenylpropioisäure in W. schneller als in A. Phenylpropioisäure u. ihr K-Salz haben dieselbe Additions geschwindigkeit, die in beiden Fällen durch anwesendes KJ stark vermindert wird. Die Rk. zwischen Phenylpropioisäure und J in A. ist umkehrbar:

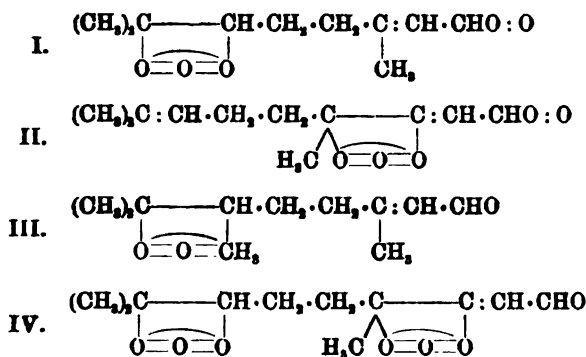


die Umkehrung hat allerdings bei 15° eine sehr geringe Geschwindigkeit. (Proceedings Chem. Soc. 23. 136. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1037—44. Juni. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) FRANZ.

C. Harries u. Alfred Himmelmann, Zur Kenntnis des Citrals. In Gemeinschaft mit LANGHELD (LIEBIGs Ann. 343. 351; C. 1906. I. 542) war festgestellt worden, daß bei der Einw. von Ozon auf technisches Citral — ohne Verwendung

eines Lösungsmittels — sich 4 Atome O an ein Mol. Citral anzulagern scheinen. Im weiteren Verlauf dieser Unters. trennten Vf. nunmehr das technische Prod. nach TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 117; 33. 880; C. 99. I. 492; 1900. I. 1023) in Citral a und b und ozonisierten in Lösungsmitteln. Hierbei zeigte sich ein entscheidender Einfluß des verwendeten Solvens. Während nämlich in PAe. sirupöse Substanzen von der Zus. $C_{10}H_{16}O_8$ des LANGHELD'schen *Citralosonidperoxyds* entstanden, bildeten sich in CCl_4 oder Eg. glasige Prodd. der Formel $C_{10}H_{16}O_7$, also *Citraldioxonide*. Im einzelnen gaben Citral a und b vollkommen gleiche Resultate; diese beiden Aldehyde dürften daher nicht Struktur-, sondern Stereoisomere sein. — Die Ozonidperoxyde lassen sich durch Lösen in Essigester u. Ausfällen mit PAe. reinigen; die so gewonnenen, nur wenig explosiven Verbb. sind in Essigester und CCl_4 ll., in A., Ä., Bzl. l., in PAe. wl. — In ihnen liegen aber auch nach der Reinigung keine einheitlichen Prodd., sondern anscheinend Gemische der normalen Monoosonide, $C_{10}H_{16}O_4$, mit Dioxoniden, $C_{10}H_{16}O_7$, vor; denn wirkliche Monoosonidperoxyde, $C_{10}H_{16}O_8$, der Formeln I oder II. müßten beim Waschen mit Wasser +

$NaHCO_3$ 1 Atom O verlieren u. in Monoosonide der angegebenen Zus. übergehen. — Auch beim Erwärmen mit Wasser verhalten sich die Verbb. $C_{10}H_{16}O_8$ wie Gemische, in denen allerdings das auch durch die Aufnahme-fähigkeit für Brom charakterisierte, ungesättigte Monoosonid IIL überwiegt, da bei ersterer Reaktion, neben H_2O_2 u. anderen Prodd. *Aceton-*

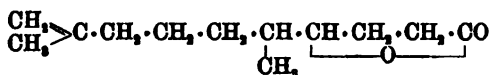


superoxyd beobachtet wurde. Andererseits weist das gleichzeitige Auftreten von *Lävulinaldehyd*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, auf das Vorhandensein eines gesättigten *Dioxonids* (IV.) hin. Letzteres gewinnt man in reiner Form durch Einwirkenlassen von Ozon auf CCl_4 -Lsgg. von Citral a oder b und Reinigen des Prod. durch Ausfällen aus Essigester mit PAe. Wird im Vakuum fest und läßt sich dann pulverisieren; wenig explosiv; Br wird nicht entfärbt; im Gegensatz zu den Monoosoniden wl. in CCl_4 . Zerfällt bei der Spaltung mit W. in *Lävulinaldehyd*, *Aceton* u. wahrscheinlich *Glyoxal*, $OHC \cdot CHO$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2823—28. 22/6. [31/5.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

H. Rupe, S. Pfeiffer u. J. Splittgerber, *Über Kondensationen mit Citronellal*. [2. Mitteilung.] I. Über Citronellidenessigsäure (von S. Pfeiffer). Die von RUPE und LOTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2796; C. 1903. II. 877) durch Kondensation von Citronellal mit Malonsäure bei Ggw. von Pyridin gewonnene *Citronellidenessigsäure* ist eine Fl. vom Kp_{14} 175,5—177,5°. KNOEVENAGEL'S Schüler GRÜNHAGEN erhielt dann eine Verb. von der gleichen Zus. durch Kondensation von Malonsäure und Citronellal mit Piperidin als festen Körper vom F. 51—52°. — Es hat sich nun gezeigt, daß in der fl. S. von RUPE und LOTZ ein Gemisch von Isomeren vorliegt, in welchen, wie die Darst. des Lactons der betreffenden S. erkennen ließ, neben der erwarteten α, β - auch eine β, γ -ungesättigte S. anzunehmen ist. — Da hier eine Verschiebung der Doppelbindung selbst bei verhältnismäßig niedriger Rk.-Temperatur eingetreten ist, so dürfte bei der Best. der Konstitution

ähnlicher, aus Estern α -bromierter SS. u. tertiären Basen dargestellter, ungesättigter SS. Vorsicht am Platze sein. — *Lacton der β, γ -ungesättigten Citronellidenessigsäure*



(s. nebensteh. Formel), durch Einw. von sd. verd. H_2SO_4 auf die fl. S. von RUPE u. LOTZ. Das ausgeätherte Bk.-Prod. wird zur Entfernung der

nicht veränderten Säure mit Na_2CO_3 -Lsg. behandelt und das Lacton schließlich über das Ca-Salz gereinigt. Dickliche, zähe Fl. von unangenehmem Geruch; Kp_{12} . 161 bis 163°; wl. in W. Löst sich langsam in sd. NaOH oder Na_2CO_3 -Lsg. — $\text{CaC}_2\text{H}_{11}\text{O}_5$, amorph.

II. Über einen sekundären Alkohol und ein Keton aus Citronellal (von J. Splittgerber). Die Unterss. von RUPE u. LOTZ über Kondensationsprodd. des Citronellals hinsichtlich des *Einflusses der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen* wurden fortgesetzt. — Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Citronellal erhält man einen sekundären Alkohol, 2,6-Dimethylnonen-(1)-ol-(8), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Farblose Fl. von angenehmem Rosengeruch, bitterem Geschmack. Kp_{14} . 104–105°; D_{20}^{20} . 0,8578; $[\alpha]_D^{20} = +0,55^\circ$ ($l = 1$ dm). Das benutzte Citronellal zeigte $[\alpha]_D^{20} = +12,3^\circ$. Der starke Rückgang der Drehung ist durch die Aufhebung der C : O-Doppelbindung, sowie durch das Auftreten eines neuen asymmetrischen C-Atoms zu erklären. — Der *Essigsäureester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$, dieses Alkohols, durch Einw. von Acetanhydrid und Na-Acetat erhalten, bildet ein leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch nach Geranylacetat; Kp_{14} . 118–119°. — Durch 5–8-stdg. Kochen dieses Alkohols mit 10%iger H_2SO_4 und A. erhält man das 2,6-Dimethylnonandiol-(2,8), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Zähfl., geruchloses Öl von sehr bitterem Geschmack; Kp_{14} . 144–145°. Zll. in W.; wird aus dieser Lsg. durch Aussalzen abgeschieden. — 2,6-Dimethyl-1-nonen-(1)-on-(8), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus Dimethylnonenalkohol durch Behandeln mit Bichromat u. H_2SO_4 während 6 Stdn. bei 80°. Leicht bewegliche Fl. von starkem, an Rautenöl erinnerndem Geruch; Kp_{12} . 93–94°; D_{20}^{20} . 0,8650; $[\alpha]_D^{20} = +5,89^\circ$ ($l = 1$ dm); $n_D^{20} = 1,14496$. Die höhere Drehung gegenüber dem Alkohol beruht auf der Ersetzung eines asymm. Komplexes durch eine C : O-Bindung. — *Semicarbazon* des Ketons, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ON}_3$, Blättchen aus verd. A.; F. 82–83°; ll. in A.; wl. in W. — *Oxim*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$, geruchloses Öl; Kp_{11} . 133–134°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2813–17. 22/6. [27/5.])

STELZNER

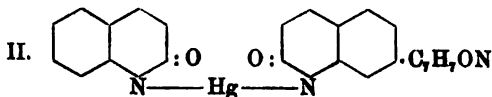
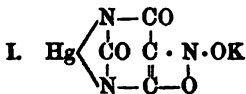
W. H. Keesom, *Beiträge zur Kenntnis der Van der Waalschen ψ -Fläche. Isothermen von Mischungen aus Sauerstoff und Kohlendioxyd* (cf. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 403; C. 1907. I. 447). Der Vf. mißt die Kompressibilität von reiner Kohlensäure und Kohlensäure-Sauerstoffgemischen in einem weiten Temperaturgebiet. Aus der sehr ausführlichen und stark mathematisch gehaltenen Arbeit dürften am meisten die Isothermen der reinen Kohlensäure zwischen 25 und 60° und 60 und 140 Atmosphären interessieren. Das kritische Volumen der Kohlensäure wird zu 0,00443 bestimmt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 12. 1–109.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. B. Dains, *Über einige Ferrocyanide des Calciums, Bariums und Magnesiums*. Werden freies NH_3 oder NH_4 -Salze enthaltende Lsgg. von Ca-, Ba- oder Mg-Salzen mit Kaliumferrocyanid versetzt, so entstehen wl. Ndd., über deren Zus. in der Literatur einander widersprechende Angaben enthalten sind. Nach Unterss. des Vfs. entspricht die Zus. des Nd., den Kaliumferrocyanid in einer Lsg. eines Ca-Salzes bei Ggw. eines großen Überschusses von Ammoniumchlorid oder -nitrat

hervorrufen, der Formel $K_2CaFe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2CaFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$. Aus der Lsg. eines Ba-Salzes wird unter gleichen Bedingungen ein gelber, körniger Nd. gefällt, der aus h. W. umkrystallisiert werden kann. Die Zus. des lufttrockenen Salzes entspricht der Formel $K_2BaFe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2BaFe(CN)_6 \cdot 15H_2O$. Der unter gleichen Bedingungen aus Mg-Salzen entstandene Nd. besitzt die Zus. $K_2MgFe(CN)_6 \cdot 5(NH_4)_2MgFe(CN)_6 \cdot 10H_2O$. Auch Cadmium bildet Verb. von ähnlicher Zus. [$K_2CdFe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_2CdFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$]. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 727—29. Mai. [16/2.] Topeka, Kan. Washburn Coll.) ALEXANDER.

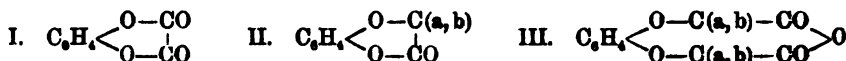
S. J. Manson Auld, *Mercuriderivate von Pseudosäuren, welche die Gruppe ·CO·NH· enthalten*. (Vgl. PETERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 235; C. 1907. I. 733.) Alle Pseudosäuren mit der Gruppe ·CO·NH· bilden, die Cyanursäure ausgenommen, nur N-Quecksilberverb., in denen das Hg nicht durch Alkali oder KJ, allenfalls durch H_2S nachgewiesen werden kann. — *Harnsäure* löst in der Kälte HgO nicht auf und reduziert dasselbe beim Erwärmen. Durch Umsetzung ihres Na-Salzes mit Mercuriacetat entsteht ein weißer Nd., $C_4H_4O_4N_4Hg$, der mit NaOH kein HgO liefert, also ein N-Salz ist. — *3-Methylharnsäure* und *7-Methylharnsäure* bilden ebenfalls N-Salze. — *3,7-Dimethylharnsäure* liefert bei doppelter Umsetzung ein N-Salz, das in NaOH l. ist und aus dieser Lsg. durch SS. wieder gefällt wird. — *1,3,7-Trimethylharnsäure* vermag kein Hg-Derivat zu bilden; es scheinen nur die H in 1 und 3 durch Hg zu ersetzen zu sein. — *Pseudoharnsäure* reduziert HgO beim Erwärmen; durch doppelte Umsetzung entsteht die N-Hg-Verb. $Hg(C_4H_4O_4N_4)_2$. — *Methyluracil* gibt beim Erwärmen oder durch Salzsäureumsetzung ein alkalibeständiges N-Hg-Salz. — Eine Lsg. des Na-Salzes der *Violursäure* gibt mit Mercuriacetat einen fleischfarbenen Nd. von $Hg \cdot C_4H_4O_4N_4$, der mit KOH das *K-Salz der Mercuriviolursäure* von tiefvioletter Farbe bildet; die Färbung des Salzes geht bei längerem Stehen, leichter beim Erwärmen in rote bis rötlichviolette Töne über; beim Erwärmen auf 110° verliert es je nach der Farbe verschiedene Mengen H_2O unter B. des blauen Salzes $K \cdot HgC_4H_4O_4N_4$ (I). Das Na-Salz hat dieselben Eigenschaften, wird aber durch H_2O langsam zers.; aus diesen Alkalisalzen machen verd. SS. die *Mercuriviolursäure* wieder frei. — *Dimethylviolursäure* reduziert HgO ; bei doppelter Umsetzung bildet sie ein rotes, krystallinisches Hg-Salz, welches alle Hg-Bkk. zeigt, somit ein O-Salz ist, dessen B. verständlich ist, da alle NH-Gruppen alkyliert sind. — *Saccharin* gibt bei der Fällungark. einen gelatinösen Nd., der in Alkali l. ist u. durch CO_2 wieder gefällt wird; es konnte noch nicht entschieden werden, ob eine N-Verb. oder ein Kernsubstitutionsprod. vorliegt. — *Benzoylcyanamid* reagiert nicht mit HgO , gibt aber einen weißen, alkalibeständigen Nd. der Zus. $Hg(C_7H_5ON_2)_2$. — *Carbostyryl* gibt beim Kochen mit HgO oder in A. bei Einw. von Mercuriacetat oder -chlorid die Verb. $Hg \cdot C_{17}H_{19}O_4N_2 = Hg(C_7H_5ON_2)_2 + C_3H_7ON$, l. in Pyridin oder im Gemisch von Aceton und Chlf.; sie wird von NaOH oder KJ nicht verändert, wohl aber durch H_2S , ist also ein N-Salz (II). Verd. SS. zers. sie zu Hg-



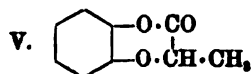
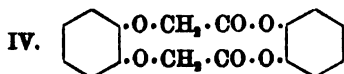
Salz und Carbostyryl; sie löst sich in w. verd. NaOH und kann bei vorsichtigem Ansäuern unverändert wieder gefällt werden. Da aus dieser alkal. Lsg. H_2S das Hg nicht fällt, so hat letzteres vielleicht seine Bindungen verändert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 151. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1045—49. Juni. Univ. Leipzig und East London College.) FRANZ.

E. S. Morrell und A. E. Bellars, *Einige Verbindungen des Guanidins mit Zuckern*. I. Teil. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1010–32. Juni. Cambridge. GONVILLE und CAIUS College. — C. 1907. II. 43) FRANZ

O. A. Bischoff u. E. Fröhlich, *Versuche zur Darstellung ringförmiger Ester und Äther des Brenzcatechins*. Während vom Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon Oxalsäureester von der Form I (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3452; C. 1902. II. 1304) bekannt sind, konnten Lactone der Form II und Anhydride vom Typus III. bisher nur vom Brenzcatechin erhalten werden. Der Einfluß der Stellung der Hydroxyle (o, m, p) und der der Reste a und b ($H, CH_3, C_2H_5, iso-C_2H_7$) auf die B. der Verb. II. u. III. sollte aufgeklärt werden. —

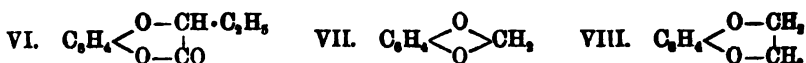
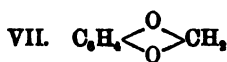
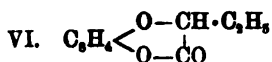


Aus Brenzcatechin u. Chloressigsäure in wss. Lsg. wird in Ggw. von NaOH neben der *Brenzcatechinglykolsäure* (F. 133°), $C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, die von CARTER u. LAWRENCE (Journ. Chem. Soc. London 77. 1223; C. 1900. II. 1154) beschriebene *Brenzcatechin-bis oxyessigsäure*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, Krystalle aus W., F. 177–178°. — *Diäthylester*, aus Dinatriumbrenzcatechinat und Chloressigsäure erhalten; Kp_{760} 221–224°. — *Chlorid*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot COCl)_2$, aus der Säure und sd. Thionylechlorid. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 49–50°; Kp_{41} 213°, l. in Bzl., Chlf. — Die Umsetzung zwischen dem Chlorid und Dinatriumbrenzcatechinat verläuft quantitativ, liefert aber abweichend von ähnlichen Verkettungen ein in Xylol unl. Prod., aus dem durch Aceton das Verkettungsprod. (IV.) als Harz isoliert wird. Dieses gibt beim Lösen in verd. NaOH neben einer geringen Menge einer harzigen S. die Brenzcatechindiacetursäure. — α -Brompropionylbromid und Dinatriumbrenzcatechinat (2 Mol.) in sd. Bzl. liefern das *Bis- α -brompropionylbrenzcatechin*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$; Blättchen aus A., F. 62°; l. in Ä., Chlf., h. A. — Läßt man nur 1 Mol. des Bromids auf das Na-Salz einwirken, so entsteht das von BISCHOFF beschriebene *Brenzcatechin- α -oxypropionsäurelacton* (V.), das auch aus dem Bisbrompropionylbrenzcatechin und dem Na-Salz des Brenzcatechins in sd. Bzl. entsteht; Nadeln aus PAe., F. 51°; ll. in Bzl., Eg. — Das obige Lacton entsteht auch als Hauptprod.



bei der Umsetzung der Propionylverb. mit dem Na-Salz des Resorcins, bzw. des des Hydrochinons; Umsetzungsprodd. der beiden letztgenannten Diphenole ließen sich nicht isolieren.

α -Brombutyrylbromid (2 Mol.) und Dinatriumbrenzcatechinat (1 Mol.) in sd. Bzl. geben das *Bis- α -brombutyrylbrenzcatechin*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5)_2$; Blättchen aus A., F. 75–76°; ll. in Chlf., Eg., h. A. — Aus 1 Mol. Bromid und 1 Mol. Dinatriumsalz entsteht in sd. Bzl. das von BISCHOFF beschriebene *Brenzcatechino- α -oxybutyrolacton* (VI.); Kp_{760} 131°. — Aus dem Dinatriumsalz (1 Mol.) und α -Bromisobutyrylbromid (2 Mol.) in sd. Bzl. wird das *Bis- α -bromisobutyrylbrenzcatechin*,



$C_6H_4[O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2]_2$, als Öl vom Kp_{760} 195–200° erhalten. — Bei der Einw. von 1 Mol. Na-Salz auf 1 Mol. Bromid entsteht das bereits früher beschriebene *Brenzcatechino- α -oxyisobutyrolacton*, $C_{10}H_{10}O_5$; Blättchen, F. 50°, ll. in Bzl., A., Ä.;

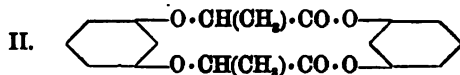
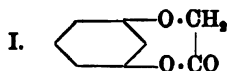
wl. in Lg. — *Bis- α -bromisovalerylbrencscatechin*, $C_{16}H_{20}O_4Br_2$; Öl, Kp_{20} . 220–225°. — Das aus 1 Mol. Dinatriumsalz und 1 Mol. Bromisovaleriansäurebromid in sd. Benzol erhaltene *Brenscatechinooxyisovaleriansäurelacton*, $C_{11}H_{14}O_4$, ist ein Öl vom Kp_{20} . 128°.

Vers. für die Darst. des *Methylen-* u. *Äthylenbrencscatechins* (VII. u. VIII.) neue Verf. zu finden, verliefen erfolglos. — Bei der Einw. von Formaldehyd (in 34%ig. Lg.) auf Brenscatechin in Ggw. von HCl wird ein harziges Prod. erhalten, das auch beim Erhitzen der Komponenten ohne HCl auf 110° oder beim Einleiten von Formaldehyddämpfen in die sd. Benzollsg., bezw. die k. Chloroformlag. des Diphenols entsteht. Ähnliche Prodd. gibt der Aldehyd mit Resorcin und Hydrochinon. — Der *Methylenäthylphenyläther*, $CH_3(O \cdot C_6H_5)_2$, wird aus Methyljodid u. Phenolnatrium in sd. Bzl. in Ggw. von Cu gewonnen; F. 18°. — Beim Erhitzen mit Brenscatechin auf 225–230° spaltet der Äther Phenol ab und liefert reichliche Mengen harziger Prodd. — Der *Äthylendiphenyläther*, $[C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2]_2$, wird aus Äthylenbromid u. Phenolnatrium in Xylollsg. dargestellt. Zusatz von Cu beschleunigt die Rk. — Mit Brenscatechin spaltet der Äther kein Phenol ab. — Der *Bromäthylendiphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, wurde nach dem Verf. von WEDDIGE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 24. 242) dargestellt, jedoch statt im Dampfstrom im Vakuum dest. Die Ausbeute betrug 8–9% und steigerte sich bei Verwendung von Xylol an Stelle von A. auf 12–16%. — Der Äther setzt sich mit Mononatriumbenzosat auch in Ggw. von Cu nicht um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2779–90. 22/6. [27/5.] Riga. Synth. Lab. des Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff u. E. Fröhlich, *Über halogenierte Fettsäureester des Resorcins und Hydrochinons*. Resorcinderivate der Typen $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(a,b) \cdot CO_2H$ und $C_6H_4[O \cdot C(a,b) \cdot CO_2H]_2$ sind bereits bekannt (BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1676; C. 1900. II 198). Es wurde diese Gruppe durch die Verb. vom Typus $C_6H_4[O \cdot CO \cdot C(a,b)Br]_2$ vervollständigt und mit diesen, sowie dem Chlorid $C_6H_4[O \cdot CH_2 \cdot COCl]_2$, Umsetzungen ausgeführt, die wesentliche Unterschiede gegenüber dem Verhalten der entsprechenden Brenscatechinderivate (vgl. vorstehendes Referat) ergaben. — Bei der Einw. von Chloressigsäureester auf Resorcinnatrium in sd. A. entsteht neben dem *Ester der Resorcinnmonoxyessigsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (CARTER, LAWRENCE), der *Diäthylester der Resorcindiäcetsäure*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. — *Ester der Resorcinnmonoxyessigsäure*. Monokline Säulen aus Bzl., F. 55°, unl. in k., l. in h. W., wird durch verd. NaOH zu der entsprechenden S. verseift. — *Diester der Resorcindiäcetsäure*. Nadeln aus Ä., F. 39°; unl. in h. W. — *Resorcindiäcetsäure*. F. 193°; flüchtig mit Wasserdampf. — *Dianilid*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$. Nadeln aus Eg., F. 179–180°; l. in A., Bzl., Eg.; unl. in Ä., Lg. — *Chlorid*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot COCl)_2$, mittels Thionylchlorid erhalten; bräunliches Öl, sd. bei 232° unter 12 mm Druck unter teilweiser Zers.; unl. in Lg. — Das Chlorid gibt mit Resorcinnatrium in sd. Xylol Harze, die gegen Lösungsmittel und NaOH das gleiche Verhalten wie die aus den Brenscatechinderivaten erhaltenen Verb. zeigten. Es wurde hier Resorcindiäcetsäure zurückgewonnen. — Um die Frage nach der Existenz eines Resorcinnmonoxyacetylactons (I) zu beantworten, wurde das Dinatriumsalz des Resorcins mit Bromäthylbromid in sd. Bzl. zur Rk. gebracht. Hierbei wurde ein Harz erhalten, das mit NaOH die Resorcindiäcetsäure zurücklieferte. Die Umsetzung war nicht in dem erwarteten Sinne verlaufen.

Aus Dinatriumresorcinat u. Brompropionsäurebromid (2 Mol.) in Bzl. wird das *Bisbrompropionylresorcin*, $C_6H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$, erhalten; Krystalle aus A., F. 66°; Kp_{10} . 217–220°; ll. in Ä., Bzl., weniger in Chlf. — Bei der Umsetzung der Bromverb. mit Dinatriumbrenscatechinat erfolgt eine Umsetzung zu 85%; das

Reaktionsprod. ist aber ein Harz, das bei der Zerlegung mit NaOH keinen Anschluß über den Reaktionsverlauf lieferte. — Bei der Einw. der Bromverb. auf Dinatriumresorcinat in sd. Bzl. wurde bei einer Umsetzung von 75–93%, ein Harz erhalten, das bei der Verseifung mit NaOH Resorcinbis- α -oxypropionsäure, $C_8H_4[O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$, und Resorcin gab. Demnach lag in dem primären Harz der erwartete Ring II. vor. — Mit Dinatriumhydrochinonat setzte sich die obige Brom-

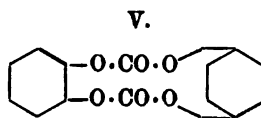
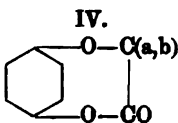
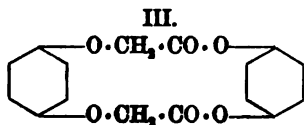


verb. zu 90, bzw. 57%, um; das harzige Reaktionsprod. ließ aber Schlüsse auf den Verlauf der Rk. nicht zu. — Das aus Dinatriumresorcinat (1 Mol.) und α -Brombutyrylbromid (2 Mol.) in sd. Benzol erhaltene *Bis- α -brombutyrylresorcin*, $C_8H_4[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5]_2$, ist ein hellgelbes Öl vom $K_{p_{15}}$ 225–227°. — *Bis- α -bromisobutyrylresorcin*, $C_8H_4[O \cdot CO \cdot CBr(CH_3)]_2$, Krystalle aus A., F. 61°; $K_{p_{25}}$ 227–228°. — *Bis- α -bromisovalerylresorcin*, $C_8H_4[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)]_2$, Hellgelbes Öl, $K_{p_{15}}$ 222–228°. — Die Vers., durch Einw. von Resorcinnatrium auf 1 Mol. Säurebromid zu den Lactonen von der Formel I. zu gelangen, ergaben zwar eine vollständige Umsetzung, die gesuchten Verbb. wurden aber nicht erhalten.

Die *Hydrochinondiactursäure*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, wird aus Hydrochinon, Chloressigsäure und NaOH erhalten; F. 250–251°; wl. außer in Eg. — *Chlorid*, $C_{10}H_8O_4Cl_2$, Krystalle, F. 84°; $K_{p_{15}}$ 240–250° unter Zers. — Das Chlorid liefert mit Dinatriumhydrochinonat bei einer Umsetzung von 84% das normale *Verkettungsprod.*, $C_{16}H_{12}O_6$ (III.), als amorphes, unl. Pulver, das durch NaOH zu Hydrochinon und Hydrochinondiactursäure verseift wird. — *Bis- α -brompropionylhydrochinon*, $C_8H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$, aus dem Dinatriumsalz des Hydrochinons und α -Brompropionylbromid (2 Mol.) in Bzl. erhalten. Prismen aus Bzl.; F. 110°; l. in A., Ä, Bzl., Eg., h. Lg. — Dieser Körper gibt mit Brenzcatechinnatrium in sd. Xylol das in dem vorangehenden Referat erwähnte *Brenzcatechinacetylpropionsäurelacton* u. ein unter Zers. destillierendes Öl, das den Hydrochinonrest enthalten muß. — Resorcinnatrium liefert ein zers., rötliches Öl, Hydrochinonnatrium ein Harz neben einer geringen Menge Krystalle. — Die Umsetzung von Hydrochinonnatrium mit Bromacetyl bromid in sd. Bzl. führt zu einem harzigen Verkettungsprod., das bei der Verseifung Hydrochinon, aber keine Hydrochinondiactursäure liefert. — *Bis- α -brombutyrylhydrochinon*, $C_8H_4(O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5)_2$, aus dem Na-Salz und Brombuttersäurebromid in Bzl. dargestellt. Blättchen aus Bzl. + Lg. F. 64–68°. — *Bis- α -bromisobutyrylhydrochinon*, $C_{14}H_{16}O_4Br_2$, Nadeln. F. 120°. — *Bis- α -bromisovalerylhydrochinon*, $C_{16}H_{20}O_4Br_2$, Blätter aus A., F. 53°.

Brenzcatechin und Resorcin geben im Gegensatz zum Hydrochinon bei der Darst. von Biserivaten auch Monosubstitutionsverb. Bei der Halogenverb. sind für die Typen $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot COCl)_2$, $C_6H_4(O \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$, $C_6H_4(O \cdot CHBr \cdot C_2H_5)_2$, $C_6H_4[O \cdot CBr(CH_3)]_2$ und $C_6H_4[O \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)]_2$ Kombinationen erhalten worden. Von Lactonen des Typus V. des vorhergehenden Referates, sowie der Typen I. u. IV. dieses Referates sind nur die des Brenzcatechins in normaler Rk. erhalten worden. Resorcin u. Hydrochinon liefern keine derartigen Verbb. Beim Resorcin erfolgt unter den für die B. von Lactonen gegebenen Versuchsbedingungen die B. von Biserivaten. Die Lactonbildung ist beim Brenzcatechin als Ausweichreaktion überall dort begünstigt, wo sich dieses der B. größerer Ringe widersetzt. — Resorcindiactursäure gibt beim Erhitzen kein Anhydrid, wie solche früher von dem entsprechenden Brenzcatechinderivaten erhalten wurden. — Die Synthese gliederreicher Mittelringe führte nur beim Hydrochinon (Formel III.) zu einem reinen Prod., sonst wurden bei weitgehender Umsetzung harzige Verkettungsprodukte erhalten. Un-

symmetrische Kombinationen wie Formel V. wurden nicht erhalten; statt dieser



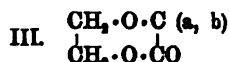
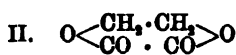
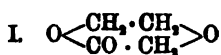
entstehen die oben erwähnten Lactone. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2790—2803. 22/6. [27/5.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

C. A. Bischoff, *Ringester aus Äthylenglykol und aus Glycerin*. Die Äthylenester der Glykol- (I.) u. Oxalsäure (II.) (F. 31, bezw. 143°) sind früher von BISCHOFF und WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2940) beschrieben und als Verb. von einfachem Molekulargewicht aufgefaßt worden, während HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1902. 558; C. 1902. II. 1403) sie als Polymere obiger Formeln anspricht. Bei der Wiederholung der früheren Verss. wurde neben der bekannten niedrig schm. Form noch je eine höher schm. gefunden, die sich jedoch von der ersteren nicht völlig trennen ließ. Es wurden ferner die homologen Äthylenester der Milch-, α -Oxybutter-, -isobutter- u. -isovaleriansäure u. die entsprechenden Lactonverb. aus Glycerin dargestellt, bei denen keine Polymeren auftraten. — Ein Präparat des Esters I. hatte sich beim Aufbewahren in ein farbloses Polymeres von 80° verwandelt. — Verss., die beiden Körper in größerer Menge nach einem verbesserten Verf. zu erhalten, waren erfolglos. Das *Äthylenglykolat* (I.) wurde a) aus Glykolsäure u. Äthylenglykol, b) aus Mononatriumäthylenglykol u. Chloressigsäure in A. oder Bzl. gewonnen. Die Ausbeuten waren bei der Tendenz des Glykols, Bisdervate zu bilden, nicht besser als früher. Bei der Einw. von Bromacetyl bromid auf das Dinatriumsalz des Glykols (vgl. vorstehende Ref.) erfolgte eine weitgehende Umsetzung, der gesuchte Ester wurde aber nicht erhalten (Unterschied von Brenzcatechin). — Das Mononatriumsalz des Glykols gab mit Bromacetyl bromid als Hauptprod. die Verb. $[\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2-]_n$; ein Zwischenprod. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ konnte nicht isoliert werden. — Die bevorzugte B. von Bisdervaten zeigte sich bei dem Glykol auch in der Entstehung von Dibenzoylprodd. unter Bedingungen die beim Brenzcatechin zu Monoverbb. führten.

Das früher aus Glykol und saurem Oxalsäureäthylester gewonnene *Äthylenoxalat* (II.) sollte nach dem von BISCHOFF u. v. HEDENSTRÖM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3431; C. 1902. II. 1302) beschriebenen Verdrängungsverf. aus Glykol und Diphenylcarbonat, bezw. Diphenyloxalat dargestellt werden. Die Verss. waren erfolglos (Unterschied von Brenzcatechin). — Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darst. erwies sich der neutrale Oxalsäureäthylester. Beim Erhitzen von überschüssigem Ester mit Glykol wurde das Äthylenoxalat erhalten, das sich beim Umkrystallisieren aus Oxalsäureäthylester als die hoch schm., wl. Modifikation (F. 171—172°) erwies. Diese geht bei der Dest. in die niedrig schm. Form über, deren F. jetzt nach dem Umkrystallisieren aus Oxalsäureäthylester bei 149—150° gefunden wurde. Das frühere Präparat vom F. 143° erwies sich als nicht einheitlich. Die niedrig schm. Form wird direkt aus dem Diäthylxalat und überschüssigem Glykol bei 180—190° erhalten; sie scheint labil zu sein. Die Äthylenoxalate sind gegen Br beständig, werden durch HBr in Oxalsäure übergeführt, sind in konz. H_2SO_4 l. u. werden von dieser beim Erhitzen unter CO-Entw. zers. HNO_3 (D. 1,54) in H_2SO_4 oder Acetanhydrid wirkt garnicht oder nur in geringem Grade ein; HNO_3 ohne Lösungsmittel oxydiert beim Erwärmen.

Zur Darst. der *Äthylenester der α -Oxyfettsäuren* wurde das aus Na und Glykol in Xylol erhaltene Mononatriumsalz mit den Estern der α -Bromfettsäure zur Rk.

gebracht. Die Ester vom Typus III. waren gelbliche, dicke Öle. — α -Oxypropionsäureäthylester, $C_5H_8O_3$ (III. a = H, b = CH_3). $K_{p_{20}}$. 119–120°. — α -Oxy-

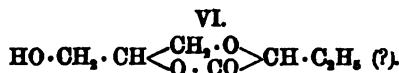
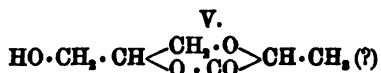


buttersäureäthylester, $C_5H_{10}O_3$ (a = H, b = C_2H_5). $K_{p_{20}}$. 104–106°. — α -Oxyisobuttersäureäthylester, $C_5H_{10}O_3$ (a = b = CH_3). $K_{p_{20}}$. 105°. — α -Oxyisovaleriansäureäthylester, $C_7H_{12}O_3$ [a = H, b = $CH(CH_3)_2$]. $K_{p_{17}}$. 120–125°. — Die Umsetzung ist in allen Fällen eine weitgehende und für die n. S. auch normal. Die beiden Isoester lassen hier wie auch bei den unten beschriebenen Glycerinderivaten Nebenrk. erkennen.

Mononatriumglycerat, aus Na-Äthylat und Glycerin. Hygroskopisches Pulver nach dem Vertreiben des A. bei 35 mm und 170°. — Das Na-Salz gibt mit Brom- oder Chloressigsäureester das Glycerin-oxyessigsäurelacton (IV.). Dickes, gelbliches Öl,



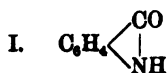
K_{p_1} . 170–175°; $K_{p_{12}}$. 183–185°. — Glycerin- α -oxypropionsäurelacton (V.), aus α -Brompropionsäureester erhalten. $K_{p_{10}}$. 200–210°; unl. in CS_2 , wl. in k. Lg., sonst ll. — Aus den Vorlaufsfractionen dieses Lactons schieden sich in Ä. wl. Blättchen vom F. 112° (vielleicht Lactid) aus. — Glycerin- α -oxybuttersäurelacton (VI.) $K_{p_{10}}$. 200



bis 215°. — Die entsprechenden Lactone der Oxyisobutter- und Oxyisovaleriansäure wurden auf analoge Weise erhalten ($K_{p_{10}}$. 170–175°, bzw. $K_{p_{10}}$. 165–170°), konnten aber nicht in reinem Zustande gewonnen werden. — Der quantitative Reaktionsverlauf ist hier ein ähnlicher wie bei den entsprechenden Glykolderivaten. Die Konstitution der Glycerinverb. ist noch nicht sichergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2803–13. 22/6. [27/5.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

J. W. Brühl, Bemerkungen zu Otto Schmidts Beiträgen zur Spektrochemie des Stickstoffs. Die von SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 513; C. 1907. I. 1676) zur Erklärung der Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Mol.-Refr. bei Anthranilsäurederivaten herbeigezogene Hypothese, daß diese Verb. sich in tautomere chinoide Formeln umwandeln, ist willkürlich und steht mit den eigenen Messungen SCHMIDTS in Widerspruch. Dagegen liefert die Annahme des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3637; C. 1903. II. 1331), daß diese abnorm hohen Mol.-Refr. auf den erfahrungsgemäß erhöhenden Einfluß der Konjugation äthenoider mit Carbonyl- und Amingruppen zurückzuführen sind, eine einfache Erklärung. Daß diese Erhöhungen (Exaltationen) je nach dem chemischen Charakter der konjugierten Komplexe verschieden sein können, hat Vf. schon früher betont, u. das widerspricht

durchaus nicht der obigen Annahme.

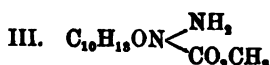
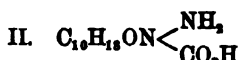
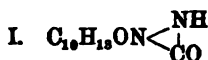


Die von SCHMIDT verteidigte Formel I. für Anthranil ist unrichtig, da nach optischen und chemischen Unters. das Anthranil das nächste Homologe des Methylanthranils (II.) ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 507–12. 11/6. [Mai.] Heidelberg.) BRILL.

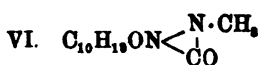
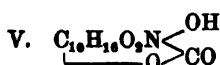
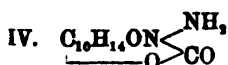
John Joseph Sudborough und Ebenezer Rees Thomas, Esterifizierungs-

konstanten substituierter Acrylsäuren. II. Teil. (Vgl. SUDBOROUGH, ROBERTS, Journ. Chem. Soc. London 87. 1840; C. 1906. I. 549.) In derselben Weise wie früher wurden die Veresterungskonstanten mit Methylalkohol bei 15° von folgenden SS. bestimmt: *Zimtsäure* 0,481, *β-Äthylacrylsäure* 0,746, *Allylessigsäure* 19,94, *Phenylisocrotonsäure* 35,5, *Äthylidenpropionsäure* 37,1. Diese Zahlen zeigen den starken verzögernden Einfluß, den eine Doppelbindung in α, β -Stellung auf die Esterbildung ausübt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 146. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1033—36. Juni. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) FRANZ.

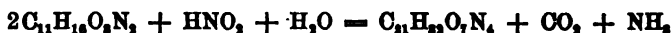
Arthur Lapworth u. Elkan Wechsler, *Die Reaktion zwischen Cyandihydrocarbon, Amylnitrit und Natriumäthylat*. Mischt man 59 g Cyandihydrocarbon (Journ. Chem. Soc. London 89. 1819; C. 1907. I. 568) mit einer eiskalten Lsg. von 8 g Na in 200 ccm A. u. fügt bei 0° 43 g Amylnitrit allmählich hinzu, so entsteht an Stelle des erwarteten Isonitrosoderivates ein diesem isomeres Lactam, $C_{11}H_{15}O_2N_2$ (I.). Man isoliert es aus dem Rk.-Prod. durch Eingießen in die 10-fache Menge W. u. Einleiten von CO_2 ; der Nd. wird aus A. oder W. umkrystallisiert; Nadeln, F. 138 bis 139°, ll. in A., Chlf., Aceton, Bzl., Eg., wl. in Ä., CCl_4 , CS_2 , swl. in PAe.; $[\alpha]_D^{15} = 121^\circ$ (1 g in 25 ccm A.). Das Lactam löst sich in NaOH, entfärbt $KMnO_4$ und Br in Eg. in Ggw. von Natriumacetat, ist aber gegen alle Reagenzien, mit denen Oxime reagieren, indifferent. Läßt man seine Lsg. in k. gesättigter wss. HBr 30 Min. lang stehen u. gießt sie dann in W., so scheidet sich ein isomeres Lactam ab, Krystallpulver aus A. oder Bzl., F. 180° (unter Rotfärbung). Die entsprechende Aminosäure (II.) entsteht beim 5-stünd. Erwärmen einer Lsg. von 20 g Lactam in 160 ccm einer 10%ig. wss. Lsg. von NaOH; nach dem Abkühlen wird die S. mit verd. HCl gefällt. $C_{11}H_{15}O_2N_2$ bildet Prismen aus A., F. 155°, wl. in sd. W., ll. in A., Eg., fast unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe.; $[\alpha]_D^{15} = -41,2^\circ$ (0,8892 g in 25,1 ccm A.). Die S. zers. Carbonate; das Ag-Salz ist ein in sd. W. u. NH_3 l. Nd.; $FeCl_3$ färbt rot, $HgCl_2$ bildet weißen Nd.; mit konz. HCl entsteht wahrscheinlich das durch W. zers. werdende Chlorhydrat(?). In neutraler Lsg. entfärbt die S. $KMnO_4$ und Br in Eg.; Hypobromit oxydiert; PbO_2 und verd. Essigsäure oxydieren unter CO_2 -Entw.; sie wird leicht reduziert; Benzoyl- oder Benzylidenverb. oder ein Oxim konnten nicht erhalten werden. *Methylester* (III.), aus der S. und Dimethylsulfat oder dem Ag-Salz und CH_3J dargestellt, bildet rechtwinklige Platten aus verd. A., F. 99—100°, ll. in den gewöhnlichen Mitteln, wl. in k. W. und PAe.; l. in verd. SS., unl. in NaOH. Beim Erhitzen oder durch Einw. von wasserentscheidenden Agzien geht die Aminosäure wieder in das Lactan über.



Läßt man die Lsg. des Lactans in k. konz. HCl mehrere Tage stehen, so scheiden sich geringe Mengen des Chlorhydrats eine Base ab, welche isomer mit derjenigen ist, welche durch Alkali aus der Lsg. gefällt wird. Letztere wird als *Lactonbase*, $C_{11}H_{15}O_2N_2$ (IV.), aufgefaßt; sie bildet farblose Nadeln aus W., F. 122 bis 123°, ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Bzl., A., Ä.; $[\alpha]_D^{15} = 6,55^\circ$ (0,9985 g in 24,9 ccm A.). Sie entfärbt Br und $KMnO_4$, ist gegen Alkali beständig, bildet aber mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ein Salz; zers. sich bei der Einw. von NaOH und $Fe(OH)_3$ unter Abspaltung von NH_3 ; gibt mit Acetylchlorid eine unbeständige Acetylverb.; liefert keine Ketonderivate. Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{15}O_2N_2 \cdot HCl$, wird aus A. durch Ä. in



Nadeln gefällt. Die Aminosäure geht unter ähnlichen Bedingungen wie das Lactam in die Lactonbase über. Die *isomere Lactonbase* entsteht, wie eben erwähnt, als Nebenprod., ferner fast quantitativ aus dem isomeren Lactam durch HCl; sie bildet farblose Krystalle aus W., F. 157–158°, ll. in h. A., Eg., swl. in k. A., Chlf., Bzl., Ä., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{16} = 6,21^\circ$ (0,29 g in 20 ccm A.). — Zwischen der Lactonbase und NaNO_2 findet in Ggw. von HCl die Rk.:



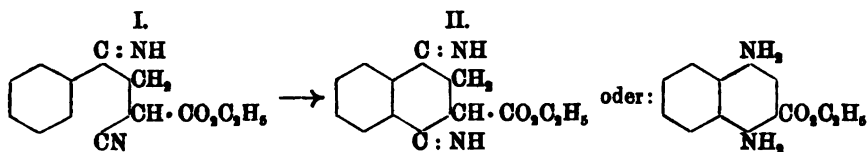
statt. Das Rk.-Prod. entsteht als gelber Nd., der sich bei ca. 98° zers.; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in PAe.; konnte nicht krystallisiert erhalten werden; löst sich in Alkali, weniger leicht in Soda und wird durch SS. wieder gefällt; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte, gibt die LIEBERMANNsche Rk. nicht, aber intensive Rotfärbung mit konz. H_2SO_4 u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ oder konz. HCl und β -Naphthol. Beim Stehen in konz. HCl wird NH_4OH abgespalten, durch W. fällt dann Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, Krystalle aus A., l. in h. A. mit gelber Farbe, in sd. Bzl. farblos, l. in Eg. und sd. W. mit gelber Farbe; etwas S. entfärbt die wss. Lsg.; die Lsg. in wss. Alkali ist ebenfalls gelb. — Erhitzt man die Lactonbase mit verd. SS., so wird langsam NH_3 abgespalten; beim Abkühlen der Lsg. krystallisiert die *Lactonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (V.), welche auch aus dem Lactam oder der Aminosäure erhalten werden kann; sie bildet im reinen Zustande farblose, rechtwinklige Tafeln aus Chlf. + Bzl., F. 70–72°, ll. in h. W., A., Chlf., Eg., wl. in k. W., CCl_4 , Bzl., CS_2 ; $[\alpha]_D^{11} = 37,60^\circ$ (0,6830 g in 24,9 ccm A.). Einbasische S., Carbonate zers.; an der Luft beständig, verändert sich aber über H_2SO_4 ; FeCl_3 erzeugt eine vorübergehende dunkelblaue Färbung; CuSO_4 ruft in neutraler Lsg. einen gelbbraunen Nd. hervor; ammoniakal. Ag-Lsg. wird reduziert, aber nicht FEHLINGsche Lsg.; Br in Eg. oder KMnO_4 werden sofort entfärbt; Kaliumdichromat fällt die Lsg. der S. in verd. H_2SO_4 gelb; Kaliumferricyanid fällt aus der Lsg. in verd. Na_2CO_3 einen gelben Nd. Beim Kochen mit NaOH neutralisiert die S. zwei äquivalente Basen; alkal. Ferrosalz reduziert unter NH_3 -Entw.

Das *methylierte Lactam* (VI.), dargestellt aus äquimolekularen Mengen des Lactams, Natriummethylats und CH_3J in Methylalkohol, konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Erwärmen mit NaOH erfolgt der Übergang in die *methylierte Aminosäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$, welche nach dem Ansäuern in Nadeln aus verd. A., F. 155° (langsame Zers.) gewonnen wird; ll. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Ä., Bzl., fast unl. in CS_2 , PAe. Reagiert nicht mit HNO_2 , reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und schwach alkal. KMnO_4 ; konz. NaOH scheint ohne Wrkg. zu sein; alkal. Ferrosalz spaltet k. nur NH_3 , beim Erwärmen auch CH_3NH_2 , ab. Behandelt man das Rk.-Prod. der Aminosäure oder ihres Esters und des Methylsulfats in Ggw. von methylalkoh. Alkali nach dem Ansäuern mit einer Lsg. von J in KJ, so fällt ein öliges Perjodid, das durch Einleiten von SO_2 in eine wss. Suspension farblos gel. werden kann. Aus dieser Lsg. wird durch konz. KJ-Lsg. und HCl das HJ-Salz der *Dimethylaminosäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Krystalle aus Chlf., ausgelesen; konz. KOH spaltet beim Kochen $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ab. — Die methylierte Aminosäure geht durch HCl in die *methylierte Lactonbase*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$, Tafeln aus W., F. 129 bis 130°, über; $[\alpha]_D^{11} = 7,1^\circ$ (0,6505 g in 25,1 ccm A.); die konz. Lsg. in HCl gibt mit NaNO_2 ein fast farbloses Öl. Die Base wird durch 10%ig. NaOH nicht zers., aber beim Kochen mit verd. S. in CH_3NH_2 u. die Lactonsäure zerlegt. Die Vers., die Lactonbase selbst zu methylieren, führten weder bei Anwendung von Methylsulfat, noch von CH_3J zu der eben beschriebenen Verb.; die Rk.-Prodd. spalten beim Erwärmen mit SS. CH_3NH_2 ab. Bei erschöpfender Methylierung mit Methylsulfat und Alkali entsteht Trimethylamin; die Nebenprodd. konnten nicht isoliert werden, sie spalten mit alkal. Ferrosalz NH_3 ab. — Das Lactam und alle in die

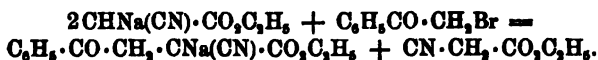
Lactonsäure überführbaren Verbb. gehen bei 2-tägigem Erhitzen mit konz. HCl in eine $S. C_{10}H_{13}O_2$ über, deren Ca-Salz bei der Dest. mit Natronkalk *Pseudocumol* liefert. Demnach liegt eine *Pseudocumolcarbonsäure* vor, u. zwar die *2,3,6-Trimethylbenzoesäure*, da sie mit keiner der beiden noch möglichen und schon bekannten isomeren SS. identisch ist; sie bildet Nadeln aus PAe. oder W., F. 84° ; bei sehr langsamem Erhitzen verwandelt sie sich in eine feste M., F. $105-106^\circ$. (Proceedings Chem. Soc. 23. 137-38. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 977-95. Juni. New-Cross. Chem. Department. GOLDSMITHS College.) FRANZ.

F. Scurti u. F. Perolabosco, *Über das Öl der Myrte*. *Myrtus communis* enthält neben dem äth. Öl noch in den Samen zu $12-15\%$ ein *fettes Öl*. Dasselbe stellte, mit Ä. oder CS_2 extrahiert, eine gelbe, leicht erstarrende Fl., all. in Ä., CS_2 u. Terpentinöl, wl. in A., dar. $D^{15}_4 0,9244$, Maumenészahl im TORRELL'schen Thermoleometer 39. Liefert bei der Elaidinprobe nach POUTET keine feste M., sondern unter fast völliger Entfärbung einen gelblichen Nd. Verseifungszahl des Öles 199,84, Jodzahl 107,45, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 9,65 und HEHNERSche Zahl 95,31%. Nach den üblichen Abscheidungsmethoden von HAZURA untersucht, enthält das Myrtenaschenöl Glyceride der Öl-, Linol-, Myristin- und Palmitinsäure, aber keine Stearinsäure. (Gaz. chim. ital. 37. I. 483-86. 26/5. [18/2.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen*. IV. Teil. *Bildung von 1,4-Naphthylendiamin aus γ -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester*. (Vergl. S. 68.) In Fortsetzung der Unters. über die Umwandlung von Iminonitrilen in Naphthalinderivate wird gezeigt, daß Benzolderivate mit einer Seitenkette von drei Kohlenstoffatomen, welche am α -C eine CN-Gruppe und am γ -C eine NH-Gruppe tragen, bei der Behandlung mit k., konz. H_2SO_4 in Derivate des 1,4-Naphthylendiamins übergehen. So entsteht aus γ -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester (I.) 1,4-Naphthylendiamin-3-carbonsäureäthylester (II.). — Die



Darst. des Imins geht vom α -Cyan- γ -keto- γ -phenylbuttersäureäthylester aus. Letzterer wurde von KLOBB (Ann. Chim. et Phys. [7] 10. 179; C. 97. I. 407) aus ω -Bromacetophenon u. Natriumcyanessigester gewonnen; eine wesentlich bessere Ausbeute erhält man nach diesem Vers., wenn man die reagierenden Stoffe folgender Gleichung entsprechend zur Einw. bringt:

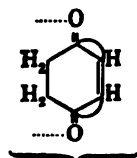
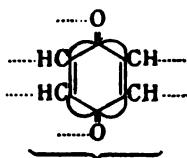


Es entsteht dann nur wenig Diphenacylcyanessigester als Nebenprod. Zur Trennung der beiden Hauptprodd. bringt man das Gemisch in eine Lsg. von überschüssigem Natriumäthylat in A. und fügt dann sehr viel verd. HCl hinzu (vergl. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 77. 925; C. 1900. II. 466). Zur Überführung des Ketons in das Imin werden 20 g desselben in 100 g geschmolzenen, wasserfreien Ammoniumacetats gel. und 15 Min. auf dem Sandbad gekocht; man gießt die geschmolzene M. in die 5-fache Menge W. u. filtriert den Nd. ab. — γ -Imino- α -cyan- γ -phenylbuttersäureäthylester, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, bildet Nadeln aus A., F. 143° ,

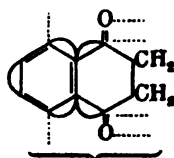
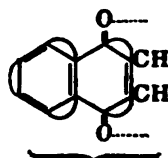
unl. in Bzl. oder PAe., wl. in k. A. und Ä.; ist gegen konz. Alkali und verd. SS. in der Kälte beständig und geht beim Kochen mit verd. HCl in β -Benzoylpropionsäure über. 10 g des Iminonitrils trägt man langsam in 30 g gut gekühlte, konz. H_2SO_4 ein, worin sie sich mit malachitgrüner Farbe auflösen; nach 3 Min. gießt man die Lsg. langsam unter Kühlung in das zehnfache Volumen absol. A. und filtriert das sich abscheidende *Sulfat des 1,4-Naphthylendiamin-3-carbonsäureäthylesters*, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$, ab; es ist ll. in k. W. und bildet Tafeln aus konz., wss. Lsg. NH_3 fällt aus seiner wss. Lsg. die freie Base, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, citronengelbe Nadeln aus Ä., F. 119°; das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl$, wird durch konz. HCl aus der alkoh. Lsg. der Base in A. krystallinisch gefällt; ll. in W., unl. in konz. HCl. — 5 g des basischen Esters werden mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge KOH in CH_3OH erwärmt, wobei sich das unl. K-Salz, $C_{11}H_8O_2N_2 \cdot K$, krystallinisch abscheidet. Aus der wss. Lsg. desselben fällt verd. HCl *1,4-Naphthylendiamin-3-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_2N_2$, farblose Tafeln aus W., welche sich bei 185° zers. Beim Erhitzen auf 200° im H-Strom spaltet die S. CO_2 ab und geht in *1,4-Naphthylendiamin* über. (Proceedings Chem. Soc. 23. 151. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1004—10. Juni. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Gustav Urban, *Über gemischte Chinhydrona*. Nach BILTRIS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 35. 40; C. 98. I. 887) ist Thymohydrochinon leichter in Thymochinon überführbar als gewöhnliches Hydrochinon in Benzochinon. Um auch α -Hydronaphthochinon in dieser Beziehung mit Hydrochinon zu vergleichen, u. gleichzeitig um gemischte Chinhydrona zu erzeugen, oxydierte der Vf. *Hydrochinon mit α -Naphthochinon* und *α -Hydronaphthochinon mit Benzochinon*. Seine Resultate sind die folgenden: 1. α -Naphthochinon addiert Hydrochinon unter B. eines gemischten Chinhydrona. — 2. Aus äquimolekularen Mengen von α -Hydronaphthochinon und Benzochinon entsteht zuerst α -Naphthochinon u. Hydrochinon, welche beide sich wieder nach 1. zum gemischten Chinhydron vereinigen. — 3. Aus 2 Mol. Benzochinon u. 1 Mol. α -Hydronaphthochinon entsteht gewöhnliches *Chinhydron* in krystallisierter Form, und α -Naphthochinon bleibt in Lsg. — 4. Aus 2 Mol. α -Hydronaphthochinon u. 1 Mol. Benzochinon entsteht *α -Naphthochinohydron*, und Hydrochinon bleibt in Lsg. — Aus diesen Resultaten ergibt sich weiter, nach 1. und 2.: α -Hydronaphthochinon ist leichter in α -Naphthochinon übersuführen, als Hydrochinon in Benzochinon; im Zusammenhalt mit BILTRIS ergibt sich der Satz: Die Hydrochinone scheinen umso leichter in ihre *Chinone* überführbar, je C-reicher sie sind. — Nach 3: Die Anziehungskraft zwischen Hydrochinon und Benzochinon ist größer als zwischen Hydrochinon und α -Naphthochinon; α -Hydronaphthochinon reduziert Benzochinon zum Chinhydron. — Nach 4: Die Affinität des α -Naphthochinons zum α -Hydronaphthochinon ist größer als die zum Hydrochinon. α -Naphthochinohydron ist also beständiger als das aus α -Naphthochinon u. Hydrochinon entstehende gemischte Chinhydron. Benzochinon oxydiert α -Hydronaphthochinon zu α -Naphthochinohydron.

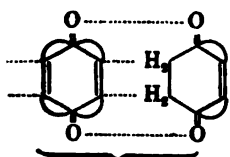
Hydrochinon.
(Ketoform)

Benzochinon.

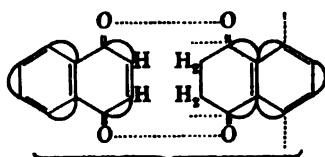
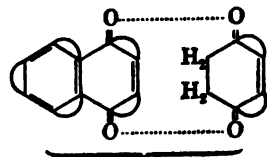
 α -Hydronaphthochinon.
(Ketoform). α -Naphthochinon

Diese Resultate befinden sich mit den aus THIELES Formeln mit Partial-

valenzen abgeleiteten Tatsachen in Übereinstimmung: Hydrochinon u. α -Naphthochinon enthalten nur je zwei freie Partialvalenzen, Benzochinon und α -Hydro-naphthochinon je 6; erstere sind also die beständigeren. Da Naphthochinon wie Benzochinon Hydrochinone addieren, beide aber nur die an den Chinonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen gemeinsam haben, so glaubt der Vf., daß diese beiden Partialvalenzen bei der B. der Chinhydrone allein eine Rolle spielen. Während jedoch bei anderen Additionsvorgängen die zuerst durch Partialvalenzen gebundenen Addenden dann unter Umlagerung des Systems mit ganzen Valenzen gebunden werden, vermutet der Vf., daß bei den Chinhydronen die *Bindung Partialvalenzen* erhalten bleibt, worauf die leichte Zerlegbarkeit dieser Körper zurückzuführen ist. Die Chinhydrone bekämen dann folgende Strukturformeln:



Gewöhnliches Chinhydron.

 α -Naphthochinhydron.Gemischtes Chinhydron
aus α -Naphthochinon und
Hydrochinon.

α -Hydonaphthochinon; aus Naphthochinon, SnCl_2 und HCl ; weiße, glänzende Nadeln (aus W.), F. 176° . — α -Naphthochinhydron, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$; Krystalle (aus Eg.). — Chinhydron, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus α -Naphthochinon und Hydrochinon; dünne, rhombische (nach ROMAN GRENGG) Blättchen oder feine Nadeln (aus Ä. + PAe.), im auf-fallenden Licht dunkelgrün und lebhaft metallglänzend, im durchfallenden Licht rubinrot bis rotbraun, F. 123° ; wird durch W., A., h. Eg., h. Ä. und PAe. und geschmolzenes Naphthalin in α -Naphthochinon und Hydrochinon zers., von k. Eg. nicht verändert. (Monatshefte f. Chemie 28. 299—318. 11/5. [7/2.*] Wien. Techn. Hochschule. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe.)

BLOCH.

D. Van Gulik, Über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls. HOUSTON hat für die optisch gemessene Lichtabsorption des Chlorophylls im Rot ein Maximum gefunden (Ann. der Physik [4] 21. 535; C. 1907. I. 210), während DONATH durch bolometrische Messungen ein analoges Minimum der Strahlung nicht gefunden hat. (Ann. der Physik [3] 58. 609.) Zur Aufklärung dieses Widerspruches hat der Vf. die Absorption von alkoholischen Chlorophylllösungen mittels einer Thermosäule untersucht. Bei allen untersuchten Konzentrationen wurde ein deutliches Maximum der Absorption im Rot wahrgenommen, u. zwar bei einer Wellenlänge von $670 \mu\mu$. Die Beobachtungen von DONATH sind daher als fehlerhaft anzusprechen. (Ann. der Physik [4] 23. 277—84. 13/6. [19/4.] Wageningen. Holland. Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool.)

SACKUR.

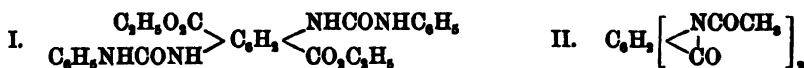
A. E. Tschitschibabin, Über das Diphenyl- γ -pyridylcarbinol. Zur Entscheidung der Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe untersucht Vf. Analoga des Triphenylcarbinols, welche an Stelle von Phenylgruppen heterocyclische Radikale enthalten. Setzt man zu Magnesiumbromphenyl in Ä. tropfenweise γ -Benzoylpyridin (Phenyl- γ -pyridylketon) und behandelt dann mit W. und verd. HCl , so erhält man durch Fällen mit NH_3 , Diphenyl- γ -pyridylcarbinol, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}$. Körnig-krystallinisches Pulver aus Essigsäureamylester oder viel Essigsäureäthylester; F. 203° ; wl. in A., Ä., Bal., swl. in W. und PAe., ll. in SS. Die mineralischen Salze krystallisieren

nicht. Wasserhaltige Nadeln eines Chlorhydrats, die durch Verdunsten einer wss. Lsg. erhalten wurden, verharzten beim Trocknen. Chloroplatinat, $(C_{13}H_{10}ON, HCl)_2PtCl_4$. Orangeroter, amorpher Nd., der beim Reiben krystallinisch wird. F. 188–190° unter Zers. Pikrat, benzolhaltige Nadeln aus Bzl. Salse der Farbbase konnten durch Erwärmen der Carbinolsalze nicht erhalten werden, doch ist die Lsg. des Carbinols in konz. H_2SO_4 oder Chlorzinklsg. tiefrot; sie wird bei langem Stehen schmutzigsbraun. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 526–28. 31/5. Petrowakoje Rasumowskoje. Landwirtschaftl. Inst.)

POBNER.

Marston Taylor Bogert und John Maurice Nelson, Untersuchungen über Chinazoline. 19. Mitteilung. *Die Synthese von 1,3,6,8-Naphthotetrasinen aus p-Diaminoterephthalsäure und aus gewissen Derivaten derselben.* (Vgl. S. 255.) BOGERT und DOX haben zwei Naphthotetrazine aus Succinylbernsteinsäureestern dargestellt, das eine durch Kondensation mit Guanidin (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1127; C. 1905. II. 1239), das andere durch Kondensation mit Acetamidin (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1302; C. 1905. II. 1784). Verzs., Naphthotetrazine aus p-Diaminoterephthalsäurederivaten zu erhalten, waren resultatlos verlaufen. Dem Vff. ist nun die Ausführung solcher Synthesen gelungen.

Wird p-Diaminoterephthalsäureäthylester mit Phenylisocyanat behandelt, so entsteht *Diphenyluraminoterephthalsäureäthylester* (I.). Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf diesen Ester werden *s-Diacetyldiaminoterephthalsäureester* und *Tetraacetyldiaminoterephthalsäureester* gebildet. Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Rk. leicht das Tetraacetylderivat erhalten werden kann, während bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf p-Diaminoterephthalsäureester selbst nur das Diacetylderivat entsteht. Vff. beabsichtigen, event. später die Frage zu prüfen, ob auch andere primäre Amine, die bei direkter Acetylierung nur Monoacetylderivate liefern, über die Phenyluraminoverb. in Diacetylderivate umgewandelt werden können. Aus p-Diaminoterephthalsäure und Essigsäureanhydrid wurde *Diacetantranil* (*Dilactam der s-Diacetyldiaminoterephthalsäure*) (II.) erhalten.

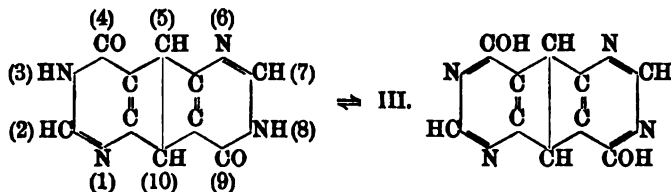


Naphthotetrazine wurden dargestellt durch Erhitzen von p-Diaminoterephthalsäureester mit Formamid, durch Erhitzen von dessen Acetylderivat mit primären Aminen, durch Einw. primärer Amine auf Diacetantranil und durch Erhitzen von Diphenyluraminoterephthalsäureester mit Anilin. Die meisten dieser Verb. sind schwer schmelzbar oder unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. oder swl. Die Isoamylverb. schmilzt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Es ist früher gezeigt worden, daß bei den 4-Chinazolonen der F. mit steigendem Mol.-Gew. der Alkylgruppe zu fallen scheint. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dasselbe bei den Naphthotetrasinen der Fall ist. Naphthotetrazine, welche die Gruppe $-\text{CONH}- \rightleftharpoons -\text{C}(\text{OH})\text{:N}-$ enthalten, sind in verd. kaust. Alkalien ll. und werden aus diesen Lsgg. durch verd. SS. oder CO_2 wieder gefällt.

Diacetiminossuccinylbernsteinsäureäthylester wurde gleichfalls dargestellt und zu einigen Verzs. benutzt. Die Acylderivate dieser Reihe sind weit unbeständiger als die entsprechenden Terephthalsäurederivate, so daß heterocyclische Kondensationen nicht herbeigeführt werden konnten. Die Unters. der Diaminophthalsäuren, der Succinylbernsteinsäure und der Naphthotetrazine wird fortgesetzt.

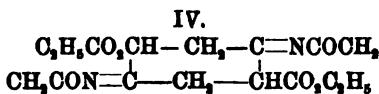
Experimentelles. *Diphenyluraminoterephthalsäureäthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ (I.). B. p-Diaminoterephthalsäureester (vgl. BOGERT u. DOX, l. c.) wird ca. 15 Minuten lang mit der dimolekularen Menge Phenylisocyanat in Bzl. erwärmt. Hellgelbe,

krystallinische Substanz (aus Nitrobenzol, mit A. gewaschen), F. ca. 262° unter Zern., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit einer frisch bereiteten alkoh. NaOC_2H_5 -Lsg. scheidet sich ein gelbes Na-Salz aus, aus dessen wss. Lsg. durch Essigsäure eine Verb. ausgefällt wird, die wahrscheinlich die freie Phenyluraminsäure darstellt. Kocht man Phenyluraminöester ca. 4 Stdn. lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und dampft die entstandene, fast farblose Lsg. bis zu beginnender Krystallisation ein, so erhält man *Tetraacetyl-p-diaminoterephthalsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_8[\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_4[\text{N}(\text{COCH}_3)_2]_2$ ²⁵. Farblose Krystalle (aus A.), F. 207 bis 208° (korr.), unl. in W., l. in A., Bzl. Wird die Mutterlauge vom Tetraacetyl-derivat mit überschüssigem A. versetzt u. die Lsg. gekocht, so scheidet sich beim Erkalten *s-Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_8[\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\cdot[\text{NHCOCH}_3]_2$ ²⁵, aus. Große, gelblichweiße Krystalle mit deutlich grünlicher Fluorescenz (aus A. + Tierkohle), F. 219° (korr.), l. in A., Bzl. u. den meisten organ. Lösungsmitteln. Das Diacetylderivat entsteht auch aus Diaminoterephthalsäureester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid bei Ggw. von CaCO_3 . — Wird p-Diaminoterephthalsäureester mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid geschmolzen u. die erkaltete Schmelze wiederholt mit sd. A. extrahiert, so hinterbleibt als cremefarbiger, krystallinischer Rückstand *p-Diphthalimidoterephthalsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_8[\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OO})_2\text{N}]_2$ ²⁵. F. 326° (korr.), etwas l. in h. Bzl., wl. in Toluol, swl. in Chlf. — Bei Vers., Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester in alkoh. Lsg. durch NaOC_2H_5 im Benzolkern zu reduzieren, wurde das Na-Salz einer S., wahrscheinlich der Diacetyl-p-terephthalsäure, erhalten. (Ist farblos, während freie Diaminoterephthalsäure gelblichgrün gefärbt ist.) Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird diese S. in das *Dilactam der p-Diacetaminoterephthalsäure (Diacetanthranil)*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (II), umgewandelt. Weiße, unschmelzbare Schuppen. p-Diaminoterephthalsäure bleibt entgegen den Angaben von BOGERT und DOX (l. c.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht unverändert, sondern geht allmählich unter B. des Dilactams in Lsg. — *4,9-Diketotetrahydro-1,3,6,8-naphhotetrasin (4,9-Dioxy-1,3,6,8-naphhotetrasin)*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$ (III). (Die Numerierung des Kerns ent-



spricht der in RICHTERS „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ angewandten. Die in den früheren Abhandlungen von BOGERT und DOX benutzte Nomenklatur ist entsprechend zu revidieren.) B. 7 g Diaminoterephthalsäureester und 10 g Formamid werden 7 Stdn. lang im Rohr auf 200–210° erhitzt. Die entstandene Krystallmasse wird in KOH gelöst und durch CO_2 wieder gefällt. Amorphes, hellgelbes Pulver, F. ca. 310°, unl. oder swl. in W., A., Bzl. und anderen gebräuchlichen, neutralen Lösungsmitteln. — *2,7-Dimethyl-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphhotetrasin (2,7-Dimethyl-4,9-dioxy-1,3,6,8-naphhotetrasin)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$, entsteht, wenn Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester mit überschüssigem, alkoh. NH_3 5–6 Stdn. lang auf 200° erhitzt wird. Ist schwer (durch Auflösen in Alkali und Füllen mit CO_2) rein zu erhalten. Hellgrünlichgelbes, amorphes Pulver, F. ca. 325°. — Wird Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester mit i-Amylamin erwärmt, so entsteht eine farblose Lsg., aus der sich beim Erkalten *Diacetyl-p-diaminoterephthal-i-amyramid*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{NHC}_4\text{H}_9)_2[\text{NHCOCH}_3]_2$ ²⁵, ausscheidet. Lange, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), die bei 246° erweichen u. bei ca. 255° (korr.) schmelzen, unl. in W., l. in A.,

Bzl. und anderen organ. Lösungsmitteln. Wurde auch aus Diacetanthranil und i-Amylamin erhalten. Bei 10–15 Minuten langem Kochen mit verd. KOH geht es in 2,7-Dimethyl-3,8-di-i-amy-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrasin, $C_{24}H_{30}O_4N_4$, über. Gelblichweiße, grün fluoreszierende Nadeln (aus A.), F. 179° (korr.). Beim Bromieren in Essigsäureanhydridlag. entsteht ein Br-Derivat (F. ca. 290°). — Diacetyl-p-diaminoterephthalsäureester wird beim Erhitzen mit Anilin bei gewöhnlichem Druck oder im Rohr auf 180° nicht verändert, dagegen entsteht 2,7-Dimethyl-3,8-diphenyl-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrasin, $C_{24}H_{14}O_4N_4$, wenn Diacetanthranil 15 Min. lang mit Anilin erhitzt wird. Hell gelblichgrüne Blättchen (gereinigt durch Auswaschen mit sd. Eg. und sd. A.), die bei 325° nicht schmelzen, unl. in A., Eg., swl. in Nitrobenzol. — 3,8-Diphenyl-2,4,7,9-tetraketo-octahydro-1,3,6,8-naphthotetrasin (3,8-Diphenyl-2,7-dioxy-4,9-diketotetrahydro-1,3,6,8-naphthotetrasin) erhält man aus Diphenyluraminoterephthalsäureester und Anilin bei 6-stdg. Erhitzen im Rohr auf 225°. Gelbe Krystallmasse (mit sd. Eg. ausgewaschen), schmilzt unterhalb 330° nicht, unl. in W., A., Eg, l. in verd., kaust. Alkalien. — Diacetiminosuccinyllobernsteinsäurediäthylester, $C_{16}H_{22}O_8N_2$ (IV.). B. Diiminosuccinyllobernsteinsäureester wird durch Erwärmen



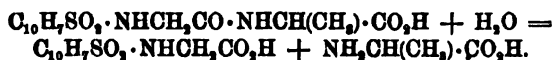
mit sehr wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, die Lag. genau mit NH_3 u. Eg. neutralisiert u. abkühlen gelassen. Weiße, grünlich fluoreszierende Krystallflocken (aus verd. A.), F. 215–216° (korr.), ll. in A., Bzl., wl. in Ä. Entsteht auch aus dem Diiminoester beim Erhitzen mit Acetylchlorid bei Ggw. von Pyridin. Wirken analog $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ und Pyridin auf den Diiminoester ein, so entsteht Dibenzoyliminosuccinyllobernsteinsäurediäthylester, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}O_8N_2$. Gelbe, federige Nadeln (aus Bzl.), F. 255° (unkorr.). Bei Einw. von Brom in Essigsäureanhydrid entsteht ein dicker Nd. (F. 264° uncorr.), der wahrscheinlich den entsprechenden D.benzoylamino-terephthalsäureester darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 729–39. Mai. [Jan.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

E. Vongerichten und O. Hübner, *Über die Einwirkung von Halogen auf Morphinderivate*. Durch ihr Verhalten gegen Br unterscheiden sich α - u. β -Methylmorphimethin grundsätzlich von Morphin und Kodein, sowie auch von Dihydro- α - und - β -methylmorphimethin. Die letztgenannten 4 Körper liefern Substitutionsprodd., in denen das Br an dem Ringe sitzt, an welchem auch das Phenolhydroxyl des Morphins haftet. — Die beiden bekannten Brommethylmorphimethine, von denen das eine beim Erhitzen über den F. in das andere übergeht (LIEBIGS Ann. 297. 213; C. 98. I. 118), sind als optisch isomer erkannt worden; sie verhalten sich zueinander wie α - zu β -Methylmorphimethin. — Dagegen erhält man durch Einw. von Br auf α -Methylmorphimethin in CHCl_3 ein Oxydihydrobrommethylmorphimethin, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}O_4\text{NBr}$, entstanden durch Bromsubstitution und Eintritt von W. Der Körper gibt bei 170° W. ab u. liefert mit Acetanhydrid ein Brommorphol, identisch mit dem aus Bromkodein; die Bromierung hat also nicht an der Brücke stattgefunden. Im Gegensatz hierzu ergibt sich bei der Bromierung des α -Methylmorphimethins in Eg. ein Acetoxybromdihydrobrommethylmorphimethin, das man sich entstanden denken kann durch Addition von Br an die Brückenkohlenstoffe u. darauf folgende Substitution eines Br durch den Acetylrest. Die Spaltung durch Acetanhydrid führt zum Diacetylmethylthebaol, das identisch mit dem aus Kodeinon ist. — In gleicher Weise reagiert β -Methylmorphimethin in Eg. — Oxydihydrobrom- α -methylmorphimethin, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}O_4\text{NBr}$, durch Einw. von Br auf α -Methylmorphimethin in CHCl_3 u. folgendes Behandeln mit NaOH. Sternförmig gruppierte Blättchen aus Methylalkohol; F. 170°. Spaltet bei 180° W. ab. Die braunrote Lag. in H_2SO_4 geht auf Zusatz von W. durch Braungrün in schmutzig Braunblau über. Gibt nach

dem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 mit AgNO_3 keine Fällung. Durch 15-stündiges Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180° entsteht *Brommorphol*, F. 165° . — Das *Oxydihydrobrom- α -methyilmorphimethinjodmethylat* hat auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus h. W. keinen scharfen F.; es zers. sich bei ca. 150° . — *Acetoxybromdihydro- α -methyilmorphimethin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NBr}$, durch Einw. von Br auf die Lsg. in Eg. u. Behandeln mit NaOH . Krystallisiert mit 1 Mol. Krystallbenzol aus Bzl.; äußerst unbeständig; zerfällt schon in W. von 60 – 80° . Der F. schwankt zwischen 118 und 138° . Höher erhitzt verliert der Körper HBr und Essigsäure. Das *Jodmethylat* ist ein allmählich erstarrendes Öl. — *Brom- β -methyilmorphimethin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$, aus dem α -Prod. durch Erhitzen auf 180° im H-Strom. Krystalle vom F. 184° , $[\alpha]_D^{15}$ (in alkoh. Lsg.) = $-128,22^\circ$. — Das α -Prod. zeigt $[\alpha]_D^{15}$ (in alkoh. Lsg.) = $-104,06^\circ$; das Brom- α -methyilmorphimethinjodmethylat: $[\alpha]_D^{15}$ (in alkoh. Lsg.) = $-110,71^\circ$. — *Bromdihydro- α -methyilmorphimethin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$, durch Einw. von Br in Lsg. von Chlf. oder besser Eg. Krystalle aus A.; F. 165° . — Das *Jodmethylat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, bildet Krystalle aus W.; F. 264° . Geht beim Kochen mit konz. NaOH über in das *Jodmethylat des Bromdihydro- β -methyilmorphimethins*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr} \cdot \text{CH}_3\text{J}$; F. 277° . — *Bromdihydro- β -methyilmorphimethin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$, B. analog der α Verb.; F. 169° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2827–31. 22/6. [3/6.] Jena. Techn.-Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Emil Fischer und Emil Abderhalden, *Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine*. Die drei Dipeptide, die durch *partielle Hydrolyse des Seidenfibroins und Elastins* entstehen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 752. 2315; C. 1906. I. 1003; II. 424), sind sämtlich Derivate des Glykokolls, und zwar Kombinationen mit d-Alanin, l-Tyrosin und l-Leucin. Sie wurden in Form ihrer Anhydride isoliert, die zwei Dipeptiden entsprechen können. Die Vff. haben nun den Beweis erbracht, daß die Kombination von Glykokoll und d-Alanin, wie sie schon vermuteten, Glycyl-d-alanin ist; denn sie konnten aus den ursprünglichen Prodd. der Hydrolyse das Glycyl-d-alanin als β -Naphthylsulfoderivat isolieren und dessen Struktur durch Spaltung in Alanin und β -Naphthalinsulfoglycin feststellen. Die *Verwendung der Naphthalinsulfoverbb. für Lösung von Strukturfragen bei Polypeptiden* ist neu und scheint allgemeinerer Anwendung wert. Sie beruht darauf, daß beim Erhitzen mit mäßig verd. HCl die Polypeptidkette gesprengt wird, während die beständige Bindung der Naphthalinsulfogruppe mit der Aminosäure erhalten bleibt nach der Gleichung:



Die Vff. glauben, daß man auf dieselbe Art allgemein die am Anfang der Kette befindliche Aminosäure kennzeichnen kann.

Bei der Spaltung des Elastins sind die Vff. neuen Dipeptiden begegnet, einmal dem d-Alanyl-l-leucin und zwei weitere konnten bisher nur als Anhydride und diese nur im unreinen Zustand abgeschieden werden. Das eine ist wahrscheinlich eine Kombination von Glykokoll mit Valin, das andere liefert bei der Hydrolyse d-Alanin und Prolin. — Aus Seidenfibroin glauben die Vff. ein Tetrapeptid erhalten zu haben, das aus Glykokoll, d-Alanin und l-Tyrosin zusammengesetzt ist. Trotz dieser einfachen Konstitution zeigt es aber in dem Verhalten gegen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NaCl bei Ggw. von HNO_3 oder Essigsäure die größte Ähnlichkeit mit den Albumosen. Das zeigt, daß die Anschauung, die durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fällbaren Albumosen seien im Vergleich zu den nicht fällbaren Peptonen hochmolekulare Substanzen, nicht für alle Fälle zutreffend ist, sondern daß die Fällbarkeit durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in hohem Grade durch die Natur der im Molekül enthaltenen Aminosäuren, im vor-

liegenden Falle also durch das l-Tyrosin, bedingt sein kann. Die Erfahrung mit synthetischen Polypeptiden, welche Tyrosin enthalten, insbesondere mit dem l-Leucyl-triglycyl-l-tyrosin, hat zu dem gleichen Schluß geführt.

Um einen gewissen Maßstab für den Verlauf der Hydrolyse der Proteine durch starke SS. zu gewinnen, haben die Vf. auf *Diglycylglycin* und *Pentaglycylglycin* rauchende *HCl* einwirken lassen. Im Laufe einiger Tage wurden beide gespalten und gaben große Mengen von Glykokoll und Glycylglycin. Ob aus dem Hexapeptid vorübergehend Tripeptid gebildet wurde, bedarf noch der Unters.

Experimenteller Teil. β -Naphthalinsulfo γ -glycyl-d-alanin, $C_{18}H_{16}O_5N_2S$; feine Nadelchen und glänzende Blättchen (aus h. W.), F. 155° (korr.). — l-Leucyl-d-alanin-anhydrid, $C_{18}H_{24}O_4N_2$; das Prod. aus Elastin wird bei wiederholtem Abdampfen der wss. Lag. oder rascher noch beim Kochen mit Chinolin oder bei der Sublimation schwerer l.; das Sublimat bildet lange Nadeln. — Der Körper, der eine Kombination von Glycin und Valin vorstellt, läßt sich destillieren und erstarrt dann krystallinisch. Die Krystalle schm. zwischen 245 und 250°; beim Umlösen der Krystalle aus Essigester oder anderen Lösungsmitteln entstehen immer wieder die amorphen, gequollenen Massen wie bei der ursprünglichen Abscheidung aus Essigester. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 574–90. [20/6.])

BLOCH.

L. Moroshowetz, *Verhalten des Globulins zu den Salzen. Salsglobulin*. Bezüglich des Inhaltes muß auf das Original verwiesen werden. (Le Physiologiste Russe 4. 231–70. 8/6. Moskau. Physiolog. Inst. d. K. Univ. Sep. v. Vf.) ROMA.

Physiologische Chemie.

C. Gerber, *Das Lab der Cruciferen*. Vf. hat in vielen Pflanzensäften die Eigenschaft, Milch zu koagulieren, nachgewiesen und speziell die *Wirkung des Cruciferensaftes*, die bei wilden Arten u. Kulturpflanzen die gleiche ist, untersucht. Das *Lab des Woids* (Isatis) bleibt bei 4-stündigem Erwärmen auf 83° noch aktiv u. besitzt das Temperaturoptimum seiner Koagulationskraft bei etwa 85°; es bringt gekochte Milch schneller zur Gerinnung, als rohe. Die Gerinnungsgeschwindigkeit

Temperatur: 64°.	
Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
0 Min.	32 Min. 45 Sek.
10 "	30 " 20 "
20 "	30 " 15 "
30 "	29 "
60 "	29 "
Gekochte Milch	3 " 30 "

Temperatur: 75°.	
Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
0 Min.	31 Min. 45 Sek.
15 "	24 " 20 "
30 "	13 " 30 "

Temperatur: 75°.	
Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
45 Min.	9 Min. 20 Sek.
60 "	6 " 30 "
Gekochte Milch	3 " 30 "

Temperatur: 85°.	
Erhitzungsdauer	Koagulationsgeschwindigkeit
0 Min.	32 Min. 0 Sek.
1 "	19 "
3 "	7 "
5 "	3 " 30 "
Gekochte Milch	3 " 15 "

der rohen Milch ändert sich bis 65° nicht; von 65–75° wächst sie sehr schnell bis zu einem Grenzwert, der unterhalb des Wertes für gekochte Milch liegt. Die Gerinnungsgeschwindigkeit der letzteren wird langsam unterhalb, schnell oberhalb

80° erreicht. Vf. weist darauf hin, daß in der Milch außer dem Casein, einem Diprotein aus der Gruppe der Paranucleoalbumine, das bei 67—75° koagulierende Lactoglobulin und das bei 75—77° koagulierende Lactoalbumin ist. Besteht das Casein aus einem Molekül Paranucleinsäure und zwei Albuminmolekülen, u. zwar einem Lactoglobulin- und einem Lactoalbuminmolekül, so kann bei einer durch Erhitzung auf 65—75° hervorgerufenen Koagulation des Lactoglobulins eine teilweise Spaltung des Caseins veranlaßt werden, welche die Empfindlichkeit der rohen Milch vergrößert; bei 75—77° koaguliert das Lactoalbumin, und so schwindet der letzte Widerstand gegen das Lab des Waldsaftes. Einige, bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Werte sind die obigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 92—94. [1/7.*])

LÖB.

E. Drabble und M. Nierenstein, Bastardblauholz von Jamaika. Der als *Hämatoxylon Campechianum* L. bekannte Baum kommt in verschiedenen Arten vor, die sich voneinander hinsichtlich der Farbe ihres Holzes und der Höhe ihres Gehalts an Farbstoff unterscheiden. Neben der bei weitem am meisten auftretenden und echter oder roter „Logwood“ genannten Art, kommt eine solche mit tief blauem Holze vor, das in zerschnittenem Zustande allmählich eine bronzene Färbung annimmt; andere Arten besitzen schokoladenfarbiges, blaßrotes, gelbes u. weißes Holz und liefern wenig oder gar keinen Farbstoff. Diese Arten werden Bastardblauholz genannt.

Die den Vf. vorliegende Probe Bastardblauholz stimmt im anatomischen Bau mit dem des echten Blauholzes nahe überein, nur ist das Gefüge des Holzes der ersteren Art etwas loser als das der letzteren, was auch in dessen etwas geringerer D. (= 1,01) zum Ausdruck kommt. Es hat sich nun früher gezeigt, daß das Bastardblauholz wahrscheinlich Tannin enthält. Ein Vers., der mit Sägespänen des Kernholzes angestellt wurde, ergab in der Tat einen Gehalt daran von 6,34%, neben Wasser: 9,72%, — organischen Nichtgerbstoffen: 2,80%, — unorganischen Nichtgerbstoffen: 1,70%, — unl. in W.: 79,44%; ein Extrakt gab bei seiner qualitativen Unters. mit Gelatine: Nd. — FeCl_3 : blaugrüne Färbung — Bromwasser: keinen Nd. — Formaldehyd und HCl: Nd. Mit A. entstand kein Nd., was Abwesenheit von Phlobaphenen anzeigt. Das Holz gibt eine auffallend rote Färbung mit Phloroglucin; da sich Vanillin und Citral darin nicht nachweisen ließen, ist diese Rk. wohl der Ggw. des Hadromals zuzuschreiben. Infolge seines Gehalts an Tannin, der dem des Eichenholzes (5—8%) u. der Kastanie (7—8%) nahe kommt, dürfte dem Bastardblauholz wohl ein Handelswert als Gerbstoff lieferndes Material zukommen, zumal sich das Fehlen der Phlobaphene für ein solches als vorteilhaft für gewisse Zwecke erweist. (Collegium 1907. 211—13. 8/6.)

RÜHLE.

A. R. Chiapella, Boletus Bellini, Insenga. Vf. gibt zunächst eine botanische Beschreibung dieses Pilzes nach INZENG (Funghi siciliani, Palermo 1879) u. teilt dann Analysen italienischer Pilze der Art *Boletus Bellini* mit. Danach ergab sich die mittlere Zus. des Pilzes:

	H ₂ O	N-Sub- stanz	Äther- extrakt	Glucose	N-freie Extrakt- stoffe u. Cellulose	Asche
Mittel aus 6 Analysen						
Lufttrockene Probe .	14,04	16,62	5,03	5,85	51,39	7,07
Frische Probe . . .	91,76	1,35	0,41	0,49	5,34	0,85

In der bei 50—60° getrockneten Substanz wurden 19,35% N-Substanz und 59,74% N freie Extraktstoffe und Cellulose ermittelt; der N-Gehalt der Trockensubstanz betrug 3,09%. Bei einem Vergleich der für diesen *Boletus* gefundenen Zahlen mit denen anderer *Boletus*arten ergab sich die Zugehörigkeit des *Boletus*

Ballini zu der Gruppe von *Boletus granulatus*, *bovinus*, *elegans* und *luteus*; ebenso wie diese *Boletus*-arten unterscheidet sich auch *Boletus Bellini* von dem für sich stehenden *B. edulis* durch seinen verhältnismäßig geringen Gehalt an Stickstoffsubstanzen, da letzterer nach KÖNIG im Mittel in frischem Zustande 5,39% N-Substanz aufweist. (Boll. Chim. Farm. 46. 422—29. Juni. [Jan.] Florenz. K. Inst.)

ROTH-Cöthen.

C. Fleig, *Die künstlichen salzreichen Sera als dem Leben angepasste Mittel. Ihre Wirkung auf die Blutströmung.* Vf. hat gefunden, daß künstliche Sera, welche die anorganischen und teilweise die organischen Elemente in der im Blutplasma vorhandenen Menge enthalten, in ihrer Wirkung der physiologischen Kochsalzlag. weit überlegen sind. Er löst 6,5 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,2 g CaCl₂, 0,3 MgSO₄, 1 g NaHCO₃, 1 g glycerinphosphorsaures Na, 1 g Glucose in 1000 ccm W. und sättigt die Lag. mit O. In diesem Serum halten isolierte Organe längere Zeit ihre Lebenswirkungen und Reizerscheinungen; ebenso verhalten sich Spermatozoen und rote Blutkörperchen. Die künstlichen Sera können in großen Mengen (bis 800 ccm beim Menschen) ohne Nachteil injiziert werden. Ein bei nachfolgender Injektion von Kochsalzlag. tödlicher Blutverlust ist bei Verwendung des künstlichen Serums anstatt der NaCl-Lag. nicht mehr tödlich. Der Blutdruck steigt schnell zur normalen Höhe, und in kurzer Zeit erneuert sich das Blut, wodurch akute Anämie vermieden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 96—99. [1/7*.])

LÖB.

Wm. Ovid Moor, *Über eine wesentliche Ursache der Acidität des normalen Harnes.* Der absol.-alkoh. Auszug des (bei ca. 40°) vollkommen eingedampften normalen Harnes enthält einen gegen blaues Lackmus neutral reagierenden, nach Hinzufügung von W. stark sauer reagierenden Körper. Im Durchschnitte sind 300 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge nötig, um die aus dem 24-stdg. Harn mittels A. extrahierte und durch Addition von W. in eine S. verwandelte Substanz zu neutralisieren, diese muß daher eine der wesentlichsten Ursachen der Harnacidität sein. Bisher konnte sie mit keinem der bekannten Harnbestandteile identifiziert werden. (Ztschr. f. Biologie 49. 562—70. Juli. St. Petersburg.)

ROMA.

Hugo Kühl, *Die alkalische Gärung des Harnes.* Vf. stüchtete aus alkalisch gärendem Harn Kulturen und fand nach mehrfacher Überimpfung zur Zeit der höchsten Harnalkalität hauptsächlich zwei Bakterienarten, *Bacterium ureae* Leube und *Urobacillus Pasteurii*. Die Verfolgung der Alkalitätszunahme während der Gärung lieferte keine Regelmäßigkeiten: bei faulendem Harn erlangen die energischsten Gärungsbazillen schnell die Oberhand, bei mit Erde geimpftem ist die Zunahme gering, bei mit Jauche geimpftem Harn sind mittelstarke Harnvergärrer vorherrschend. (Apoth.-Ztg. 22. 519—20. 22/6.)

LÖB.

Gustav Günther, *Über Spermiengifte. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Protoplasmagifte.)* Wrkg. der SS. auf das Sperma von Tieren (Stier, Hund) ist in großen Verdünnungen (1 : 10000) keine abtötende, sondern nur eine bewegungshemmende und läßt sich durch Alkalien wieder aufheben. Als eigentliche Spermiengifte sind viele Metallsalze anzusehen, die ganze Gruppe der Antiseptica, ferner Substanzen, die ein starkes Reduktionsvermögen besitzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 551—71. 12/7. Wien. Tierärztl. Hochschule.)

ROMA.

F. Landolf, *Ergebnisse neuerer Forschungen über Milchserum.* Die Vers. des Vfs. (Einzelheiten s. Original) sprechen dafür, daß die Lactose in der Milch nicht im freien Zustande, sondern vergesellschaftet mit N-haltigen und mit nicht N-haltigen Substanzen vorhanden ist; letztere verhalten sich gegen polarisiertes Licht, gegen

FEHLINGsche Lsg., gegen Hefe sehr verschieden. (Biochem. Ztschr. 4. 172—95. 6/6. [10/3.] La Plata bei Buenos-Aires. Univ.-Lab.)
ROMA.

Ernst J. Lesser, *Zur Kenntnis der Katalase II.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie 48. 1; C. 1906. II. 443.) Vergleichende quantitative Bestimmungen der Katalasemenge im Blute und in den Geweben verschiedener Tierarten ergaben (cf. Tabelle im Original), daß Blut und Leber niemals gleiche Mengen von Katalase enthalten. Je mehr Katalase im Blute enthalten ist, desto weniger findet sich in der Leber (Ringelnatter) und umgekehrt (Tauben, Hund, Frosch, Meerschweinchen). Im allgemeinen findet ein Sinken der Katalasemenge mit dem O-Verbrauch statt, so daß der O-Bedarf sicher einen Einfluß auf den Katalasegehalt des Organismus hat, er bildet aber nicht den einzigen Faktor, der die Katalaseproduktion beherrscht. Die Beobachtungen des Vf. führen zu dem Schluß, daß die Katalase im Zusammenhang mit der biochemischen Oxydation steht, hingegen ihr eine „entgiftende“ Funktion, indem sie das H_2O_2 in der Zelle zerstören soll, nicht zugeschrieben werden kann. — Ferner hat Vf. untersucht, ob bei der Zersetzung des H_2O_2 durch die Katalase J aus KJ ausgeschieden wird, indem er Blut oder Leberkatalase bei Ggw. von KJ auf H_2O_2 wirken ließ und das ausgeschiedene J titrimetrisch mit Thioisulfat bestimmte, und zwar mit rein negativem Ergebnis. Die Annahme, daß die Katalase im Organismus auf Superoxyd wirkt und dabei O aktiviert, wird durch den Vers. nicht gestützt. (Ztschr. f. Biologie 49. 575—83. Halle a/S. Physiol. Inst.)
ROMA.

Ernst J. Lesser, *Über die Guajacreaktion des Blutes.* Defibriniertes Pferdeblut verliert auch nach halbstündigem Kochen die Fähigkeit nicht, bei Ggw. von H_2O_2 die Guajactinktur zu bläuen: die Rk. ist keine fermentative. Krystallisiertes Oxyhämoglobin (Pferd) eine Stunde auf dem Wasserbad trocken erhitzt, in H_2O_2 gel., gab die Rk. Auch nach Spaltung des Hämoglobins in das Globin und den eisenhaltigen Farbstoff wird die Rk. gegeben. Hämatin, wie Hämin gaben die Rk. nach Aufschwemmung in W.; Methämoglobin gab sie erst nach Zufügung von H_2O_2 . Dagegen gaben weder Kaninchengalle, noch Bilirubin und Biliverdin noch Rohchlorophyll in alkoh. Lsg. die Guajac- H_2O_2 -Rk. Demnach dürfte im Eisengehalt des Blutfarbstoffs die Ursache der Guajacrk. im Blute liegen. — Das hämoglobinfreie, hämocyandinhaltige Blut des Hummers u. des Fluschkrebss gaben allerdings auch nach dem Aufkochen die Guajac- H_2O_2 -Rk.; nach DOHRN enthält aber die Blutmasse des Krebses merkliche Mengen von Eisenoxyd (1,99%). (Ztschr. f. Biologie 49. 571—74. Halle a/S. Physiol. Inst.)
ROMA.

W. Caspari u. H. Winternitz, *Ist der Übergang von Nahrungsfett in die Milch durch die Winternitzsche Jodfütterung nachweisbar?* Vf. zeigen durch neuere Unters., daß die Annahme von GOGITIDSE (Ztschr. f. Biologie 47. 485; C. 1906. I. 1367), daß das verfütterte Jodfett bei seiner Oxydation Jod abspalte, um es an andere Fettverb. im Körper, speziell an das Milchlippfett anzulagern, durchaus hinfällig ist, sonst müßte es möglich sein, irgendwo unter diesen Verhältnissen Jodfett nachzuweisen, was nicht der Fall ist. — Ferner zeigte es sich, daß das in der Milch bei Verfütterung mit Jodchlorfett übergehende Fett, ein Jodchlorfett ist, wodurch der strikte Nachweis des Überganges verfütterter Fette in die Milch erbracht ist. (Ztschr. f. Biologie 49. 558—61. Berlin-Halle.)
ROMA.

Wilhelm Roehl, *Über den Eiweißumsatz bei der Verdauungsarbeit.* Vf. nahm im Selbstvers. 7 Tage lang eine fast N-freie, das Calorienbedürfnis des Körpers deckende Nahrung dreimal im Tage zu sich und bestimmte den N-Gehalt des kurz

nach der Nahrungsaufnahme entleerten Urins. Ein Einfluß der Nahrungsaufnahme auf die N-Ausscheidung konnte nicht gefunden werden: bei der Verdauungsarbeit tritt keine Steigerung der N-Ausscheidung im Urin ein (vgl. O. COHNHEIM, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 46. 9; C. 1905. II. 1545). Ferner folgt aus dem Vers., daß der nach eiweißhaltiger Nahrung im Urin mehr erscheinende N aus der Nahrung stammt. — Bei N-freier Ernährung sinkt beim Menschen die N-Ausscheidung im Urin nach einigen Tagen auf einen ziemlich konstanten Wert (ca. 2,5 g N pro Tag); die Aufnahme von 3 g N pro Tag ist die unterste Grenze zur Erzielung von N-Gleichgewicht. (PFLÜGERS *Arch. d. Physiol.* 118. 547—50. 12/7. Heidelberg. Univ.-Kinderklinik.) ROMA.

R. Rosemann, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung. I. Mitteilung. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des durch Scheinfütterung gewonnenen Hundemagensaftes*. Indem bezüglich der zahlreichen in der Arbeit mitgeteilten Daten auf das Original verwiesen werden muß, seien hier nur die folgenden Befunde wiedergegeben. Die Menge des secernierten Magensaftes, der durch Scheinfütterung gewonnen wurde, schwankte in den einzelnen Verss. sehr stark; so variierte die absolute Menge des Magensaftes von 300 ccm bis 917 und die durchschnittliche stündliche Produktion von 92 ccm bis 270. Die größeren Saftmengen werden vorwiegend bei höherem Körpergewicht beobachtet. Der Verlauf der Absonderung während des einzelnen Verss. ist sehr regelmäßig; die in der Zeiteinheit abgesonderte Magensaftebene erreicht verhältnismäßig schnell (im Verlauf der ersten halben Stunde) ihren Höhepunkt und sinkt dann allmählich ab. Der vollkommen reine Magensaft ist farblos, schwach opalescent, dreht infolge seines Gehaltes an eiweißartigen Substanzen schwach nach links. $[\alpha]$, auf die organische Substanz bezogen, betrug in 3 Fällen 40,0, 36,3, 38,8°. — D. = 1,002—1,004. Die Werte der Gefrierpunktserniedrigung des Magensaftes (Δ = 0,490—0,638) lagen alle in der Nähe der Gefrierpunktserniedrigung des Blutes, es ergibt sich jedoch eine gewisse Unabhängigkeit des ersteren Wertes vom letzteren, indem Δ für den Magensaft bei hoher Sekretionsenergie ebenso merklich über, wie bei geringer Sekretionsenergie unter dem Werte des Blutes liegt. — Der mittlere Wert des Trocknerückstandes betrug in % 0,4277, der der Asche 0,1325, der der organischen Substanz 0,2944. — Aus dem N-Gehalt des Magensaftes (0,03556, bzw. 0,05404%, in 2 Fällen) berechnet, wäre der Eiweißgehalt 0,2471, bzw. 0,3755%. Für organische, nicht eiweißartige Stoffe bleiben dann 0,0259, bzw. 0,0585%. Für die molekulare Gesamtkonzentration des Magensaftes spielen nur die Elektrolyte eine wesentliche Rolle. — Milchsäure konnte im Magensaft nie nachgewiesen werden. Die Zus. der Asche ist in einer Tabelle (cf. Original) zusammengestellt. Salzsäure im Mittel 0,5569—0,5657%. — Eine geringe Menge NH_3 (0,00778%) enthält regelmäßig auch der reine Magensaft. — Von den unorganischen Bestandteilen kommen der Menge nach nur HCl, NaCl und KCl wesentlich in Betracht. Der Gesamt-Cl-Gehalt des Magensaftes schwankt in engen Grenzen von 0,54—0,64%, der Magensaft enthält demnach erheblich mehr Cl als das Blutserum. — Die absolute Menge des in einem bestimmten Zeitraum abgesonderten Gesamt-Cl hängt nur von der Menge des Magensaftes ab und weist dieselben Schwankungen wie diese auf. Das Cl der Asche ist im wesentlichen an K und Na gebunden, und zwar enthält der Magensaft mehr K als Na. Es verhielt sich in 2 Fällen K:Na wie 1:0,81, bzw. 1:0,46. Außer K und Na kommen noch sehr geringe Mengen von Ca, Mg u. Fe im Magensaft vor. (PFLÜGERS *Arch. d. Physiol.* 118. 467—524. 12/7. Münster i. W. Physiolog. Inst. der Univ.) ROMA.

F. De Filippi, *Der Kohlehydratstoffwechsel bei Hunden, die mit Ecks Fistel*,

nach der *Pawlowschen Methode* (direkte Einführung des Pfortablutes in die Vena cava mit Unterbindung der Pfortader) operiert wurden. I. Mitteilung. *Untersuchung über die alimentäre Glucosurie*. Die nach der im Titel angeführten Weise operierten Hunde unterscheiden sich in der Art, die Stärke auszunutzen, nicht von den normalen. Hingegen zeigen sie eine herabgesetzte Toleranz für die reinen eingeführten, in W. gelösten Zuckerarten und für die mit Milch genossene Lactose; der Unterschied ist jedoch nur rein quantitativ. Nur der Lävulose gegenüber scheinen diese Hunde eine im absoluten Sinne zugenommene Intoleranz zu zeigen. (Näheres cf. Original.) (Ztschr. f. Biologie 49. 511—57. Rom. Inst. f. allg. Pathol. an der Kgl. Univ.) RONA.

Hermann Fühner, *Über organische Ionenwirkung, speziell des Guanidins*. Die stärksten organischen Basen, die quaternären Ammoniumhydroxyde, besitzen Leitfähigkeiten, die denjenigen von Kali und Natron sehr nahestehen. Das Guanidin schließt sich als gleich starke Base an. In ihren Lsgg. sind diese Prodd. elektrolitisch dissoziiert. Ihre pharmakologische Wrkg. in verd. Lsg. muß deshalb ebenso als Ionenwrkg. aufgefaßt werden, wie die der Alkalisalze. Curare- und Muscarinwrkg. der quaternären Ammoniumverbb. u. die Guanidinwrkg. sind als Wrkg. einwertiger organischer Kationen zu betrachten. Analog wie die Alkalisalze wird auch Guanidin von Calciumchlorid in seiner Wrkg. beeinflusst, das Gleiche gilt vom Muscarin. Bei Fröschen zeigen große Guanidindosen Curarewrkg. (Zentralblatt f. Physiol. 20. 838—39. 9/3. Würzburg. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Jean Gautrelet u. Henry Gravellet, *Über die physiologische Wirkung einiger Farbstoffe und ihre Ausscheidung im Urin*. Anilinfarbstoffe und natürliche Farbstoffe lassen sich in physiologisch wirksame und unwirksame teilen. Zu ersteren gehören Methylenblau, Methylviolet, Eosin, zu letzteren Malachitgrün und pflanzliche Stoffe, wie Indigocarmin, Hämatoxylin, Krapprot. Der physiologische Einfluß zeigt sich in der Hemmung des Stoffwechsels innerhalb der Gewebe (beträchtliche Abnahme des Gesamtstickstoffes), in der Herabsetzung der secernierenden Tätigkeit der Nieren und einer Verminderung der Funktionen der Leber. Einige der untersuchten Farbstoffe treten unverändert im Urin auf (Methylenblau, Eosin, Neutralrot, Fuchsin), andere, wie Malachitgrün, gehen nicht in den Urin über. Methylenblau und Hämatoxylin treten auch in der Form der Leukoverbb., als Folge einer einfachen Reduktion im Gewebe, im Urin auf. Gepaarte Schwefelsäuren finden sich nach Injektion oder Einnahme von Farbstoffen, die nicht in den Urin übergehen, bei Menschen u. Tieren regelmäßig. Fortnahme der Leber bewirkt den Übergang vorher nicht durchgängiger Farbstoffe in den Urin; die Leber wirkt also auf diese Stoffe stark umwandelnd oder erzeugt gepaarte Sulfosäuren. Die physiologisch wirksamen Stoffe sind viel giftiger, als die unwirksamen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1487—68. [24/6*.]) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Oscar Loew, *Bemerkung über Eiweißbildung in niederen Pilzen*. Vf. weist darauf hin, daß er aus seinen Studien über Ernährung von Bakterien schon vor langer Zeit dieselben Schlüsse wie F. EHRLICH aus seinen Arbeiten (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1045; C. 1907. I. 1637) über die Eiweißbildung in den Hefezellen gezogen hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2871. 22/6. [10/6.]) RONA.

J. F. A. Pool, *Beitrag zur Kenntnis der durch Beijerinck und Goslings ent-*
38*

decken Gärungssarcine. BEIJERINCK und GOSLINGS (Verhand. Kon. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam 1905; Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 11. 199) haben eine starke Gärung beobachtet, wenn sie Malzextrakt oder Fleischbouillon, die 3–10% Glucose enthielten, mit so viel Phosphorsäure versetzten, daß zur Neutralisation von 100 ccm 8 ccm n. Lauge notwendig waren, und nach Infektion mit Gartenboden in einen Thermostaten von 37° brachten. Vf. stellt sich nach der Aufschichtungsmethode von BEIJERINCK oder der elektiven Kulturmethode von WINOGRADSKY eine Reinkultur her. Es zeigt sich unter anderem auffallender Weise, daß am Anfang der Kultur eine geringe Durchlüftung von Vorteil ist, während eine Entw. der Sarcine in geschlossenen Flaschen nur bei völligem Anschluß des O zu erzielen ist, ja die Ggw. von Sauerstoff die Sarcine sogar töten kann. Daß die Sarcine auch in den oberflächlichen Schichten des Bodens vorkommt, trotz des leichten Luftzutrittes, erklärt sich wohl aus der gleichzeitigen Ggw. anderer Bakterien.

In einfacher Weise lassen sich Sarcinereinkulturen gewinnen, wenn man die Gärungsflüssigkeit vor dem Zusatz von Gartenboden mit Kaliumbitartrat aufkocht. Dabei ist aber darauf zu achten, daß die Temperatur von Gartenboden u. Gärungsflüssigkeit schon vor der Vereinigung 37° beträgt, weil sonst leicht die Milch- und Buttersäurefermente die Oberhand gewinnen. Gegen Milchsäure, H_2SO_4 und HCl ist die Sarcine beständig, sehr empfindlich aber ist sie gegen HNO_3 u. Essigsäure, auch gegen NaCl und Kaliumbioxalat. Als Stickstoffquelle für den Abbau der Bakterienkörper scheint allein Pepton dienen zu können. Außer Glucose lassen sich noch d-Galaktose, Lävulose, Maltose, Saccharose, Melibiose und Raffinose, die beiden letzten nur schwach vergären. Unsersetzt bleiben d-Mannose, Lactose, Erythrit, Dulcit, Mannit, Sorbit, Amylum, Dextrin, Glykogen u. Inulin. Von Enzymen ließ sich durch die auxanographische Methode nur Invertase als Prod. der Sarcine nachweisen. Die neutrale Kulturflüssigkeit wird sauer und liefert auch ein sauer reagierendes Destillat, das eine neutrale $AgNO_3$ -Lsg. reduziert. Die B. der Säure scheint unabhängig von der Menge Glucose, während das Volumen der Gärungsgase mit der Menge Zucker zunimmt. Aus 65 ccm Malzextrakt, der 10% Zucker enthält, werden in 4 Tagen insgesamt 405 ccm Gas entwickelt, das zu 75% aus CO_2 , zu 25% aus H_2 besteht. Die Art der gebildeten S. ist unbekannt.

U. Mk. zeigt sich, daß je 512 Sarcineeinzelzellen zu einem Gebilde vereinigt sind, das aber oft in 8 Tle. zu je 64 Zellen oder 64 Tle. zu je 8 Zellen oder auch noch weiter zerfallen ist. Chlorsinkjod liefert eine Farbrk. erst nach 24-stdg. Behandlung des Präparates mit 32%ig. HNO_3 oder nach 3–4-stdg. Behandlung mit 5%ig. KOH bei Zimmertemperatur. Im ersten Fall wird die M. violett, im zweiten Fall blau. Ein mit destilliertem W. gut ausgewaschenes Präparat löst sich in Kupferoxydammoniak auf, HCl aber verursacht in der Lsg. einen weißen Nd., der ausgewaschen und getrocknet mit Chlorsinkjod blau wird. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 664–72. 8/6. Delft. Mikrobiolog. Lab. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Paternò und M. Cingolani, *Neues Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser.* Vf. verwenden zur Sterilisierung von W. das in der Chirurgie als Desinfektionsmittel bewährte Tachyol (Fluorsilber). Aus den umfangreichen, in der Arbeit niedergelegten Unterss. geht hervor, daß der Zusatz von Tachyol zu Trinkwasser in 1 : 500 000 noch ein Trübung des Wassers bedingt, aber in spätestens 24 Stunden ist das W. wieder klar. Schon 1 : 100 Lsgg. von Tachyol besitzen keine kaustischen u. reizenden Wirkungen mehr. Der styptische Geschmack ver-

dünnter Tachyollsgg. ist im Trinkwasser bei 1:100000 schon kaum mehr zu merken. Tiere trinken mit Tachyol behandeltes W., selbst wenn es noch trübe und verhältnismäßig reich an Tachyol ist, ohne jedes Zaudern. Durch mit Tachyol (1:500000) desinfiziertes W. werden 1,7 mg Ag pro l W. in den Organismus eingeführt, darin aber ein großer Teil als AgCl gefällt, und da das gleichzeitig dem Organismus einverleibte Fluor ein notwendiger Bestandteil desselben ist, so ist das mit Tachyol desinfizierte W. auch bei längerem Gebrauch als durchaus unschädlich zu bezeichnen. Bei Behandlung von W. mit Tachyol 1:500000 oder höchstens 400000 erhielten Vff. weit bessere Resultate als bei Anwendung von Cl, Br oder O₂; alle Keime waren zerstört bis auf den an sich ganz unschädlichen *Bacillus subtilis*, der nur geschwächt wurde, und auf andere bei der Infektion durch Trinkwasser nicht weiter in Betracht kommende Formen. Ohne weitere App. braucht man das betreffende Trinkwasser nur mit einem Tropfen der titrierten Tachyollsgg. zu behandeln, um in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf sehr billigem Wege ein steriles, lange haltbares Trinkwasser zu haben. Vff. zeigen noch in weiteren Unters., daß HF ein weit größeres baktericides Vermögen besitzt als HNO₃ und ebenso AgF, auch bei einer Verdünnung von 1:200000 u. 1:400000, dem AgNO₃ überlegen ist. Auch trübt sich ein mit AgNO₃ sterilisiertes W. an der Luft nach einigen Tagen, während ein mit AgF behandeltes W. steril bleibt, z. B. es noch nach 72 Tagen war. Das von den Vff. bereits Dezember 1903 vorgeschlagene Tachyolverf. hat auch nach den Unters. von BIANCOTTI, PALADINO-BLANDINI, FOÀ BONJEAN, CORBINI u. a. bei Trinkwasser sich durchaus bewährt. Natürlich wird man bei Trinkwasser, das sehr reich an Salzen oder organischen Substanzen ist, eine höhere Konzentration etwa 1:200000 zweckmäßig anwenden müssen. Vff. verweisen noch auf die klinischen Erfahrungen mit Tachyol, doch muß in bezug hierauf, wie auf alle Einzelheiten auf die Originalarbeit selbst verwiesen werden. (Gas. chim. ital. 37. I. 313—67. 6/5.) ROTH-Osthen.

E. Kohn-Abrest, Einwirkung von Aluminium auf Rum und Handelsalkohole. Vf. teilt Ergebnisse von Verss. mit, die nachweisen, daß Aluminiumblech durch schwach saure, alkoh. Fl., z. B. Rum oder Kognak, stark angegriffen wird. Das Aluminium oxydiert sich langsam in der alkoh. Fl. unter B. eines Acetats. Letzteres bildet mit den tannin- oder pektinhaltigen Farbstoffen Ndd. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1395—1401. April.) BRAHM.

A. E. Vinson, Honigessig. Das bisher in Arizona übliche Verf., Honigessig darzustellen, ist nicht rationell, u. es entstehen sich zuweilen große Mengen Zucker der Vergärung; so enthält Honigessig:

	% Essigsäure	% unvergorene Stoffe	% Asche
Nr. 1. . .	2,11	0,87	0,29
Nr. 2. . .	4,24	22,81	0,39
Nr. 3. . .	3,81	6,58	0,44.

Aus dem Grunde gibt Vf. eine Anleitung, wie die Darst. von Honigessig sachgemäß auszuführen ist. Zu dem Zwecke wird der Honig derart mit W. verdünnt, daß die Lsg. eine D. von 1,048—1,061, entsprechend einem Zuckergehalte von 12 bis 15%, erlangt; dann werden NH₄Cl und Kaliumphosphat zugesetzt u. zunächst die alkoh. Gärung durch Hefezusatz eingeleitet. Nach Beendigung derselben wird durch Hinzufügen von, etwas Essigmutter enthaltendem Honigessig in der alkoh. Fl. die Essiggärung hervorgerufen und unter Beobachtung der hierfür erprobten Vorichtsmaßregeln zu Ende geführt. (Timely Hints for Farmers. Nr. 60. Landwirtschaftl. Vers.-Stat. d. Univ. Arizona; Dtsch. Essigind. 11. 216—17. 28/6. 223—25. 5/7.)

RÜHLE.

J. Hockauf, Über Safranverfälschungen. Als Ergänzung der Mittheilungen von NESTLER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 6. 1031 u. 9. 337; C. 1904. I. 203 u. 1905. I. 1269) berichtet Vf. über verschiedene, mit Zucker beschwerte Proben Safran. Bei der Sinnesprüfung zeigten diese Proben nichts Auffallendes; sie erwiesen sich aber u. Mk. als mit Krystallen und Aggregaten solcher sowohl auf ihrer flachen Seite, wie auf ihrem Rande, zum Teil über und über, bedeckt. Während von normalem Safran etwa 500 Narben auf 1 g gehen, wurden bei 3 Proben verdächtigen Safrans nur je 318, 376 und 400 Narben auf 1 g gezählt. Diese Krystalle gaben durchweg die bekannten Rkk. auf Zucker, und der Gehalt dreier Proben an solchem — nach der Inversion bestimmt — ergab sich zu 36,05, 23,14 und 34,99%. Da nach den in der Literatur angeführten Zahlen der Gehalt reinen Safrans an Zucker zwischen 14—15,3%, schwankt, und Vf. bei eigenen Unterss. hierfür auch nur Werte bis höchstens 16,95%, fand, so ist anzunehmen, daß es sich in den vorliegenden Proben nicht um Ausblüthungen von im Safran vorhandenem Zucker handelt, sondern daß hierbei eine Beschwerung des Safrans mit Zucker stattgefunden hat, um dessen Gewicht zu erhöhen. Außerdem war auf allen Narben Weizenstärke in mäßiger Menge nachzuweisen. Weitere Verfälschungen des Safrans bestanden in der Beschwerung mit BaSO_4 und mit Borax, sowie in dem Zusatz von Saffor und Ringelblumen; diese waren gefettet und mit einem Teerfarbstoff aufgefärbt und außerdem mit BaSO_4 in hohem Maße beschwert. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 351—53. 15/6. Wien. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Wiegel, Die Verwitterungserscheinungen des basaltischen Olivins, insbesondere das rote Mineral und einige Verwachsungen von rhombischem und monoklinem Augit. Das rote Mineral im Basaltolivin erscheint entweder zunächst außen und frißt sich gleichmäßig ein, oder sowohl am Rande wie im Innern (von Erzkörnern aus) oder endlich unter Schonung des äußeren Randes in einer inneren Zone und schreitet von da nach der Krystallmitte vor. Zuerst bilden sich Pföckchen, die sich immer dichter scharen und der größten Elastizitätsachse parallel liegen (b). Die Achsenebene derselben ist gegenüber der des frischen Olivins um 90° gedreht. In einigen Vorkommnissen erscheinen auch Fasern parallel der Achse c, so daß ein rechtwinkliges Gitterwerk entsteht. — Außer dieser Zers. kann man noch eine solche in Perlschnüren beobachten, die der Achse der kleinsten Elastizität (also a) parallel laufen. — Zum Schluß werden einige Abbildungen erläutert, auf denen Enstatit umgeben von einem Schwarm von Olivinkörnern durch Augit umwachsen ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 372—81. 15/6. Reydt.) HAZARD.

Arthur M. Edwards, Die sogenannten Infusorienerden und ihre chemische Zusammensetzung. Vf. stellt eine Reihe von Analysen böhmischer und amerikanischer Diatomeenerden zusammen und zählt deren organischen Inhalt auf, wobei er vielfach die früheren Gattungs- und Arthbest. revidiert. Alle derartigen Erden enthalten Bazillarien, wo dieselben fehlen, liegt es entweder an der Ungeübtheit des Beobachters, oder die betreffende Erde ist in ihrer Genesis verkannt und vielleicht vulkanischen Ursprungs. Neue Analysen werden nicht angeführt. (Chem. News 95. 241—43. 24/5.) ETZOLD.

A. Lacroix, Petrographische Zusammensetzung des Vesub-Somma-Massivs. Die Laven des Vesubs und die Gänge, sowie Ströme der Somma sind sämtlich Leucit-

tephrite, sieht man aber die lichten Auswürflinge mit in Betracht, so erhält man eine viel größere Gesteinsmannigfaltigkeit. Man kann dann mikrolithische u. feinkörnige Gesteine unterscheiden. Erstere enthalten teils Leucit (Leucitphonolith, Leucittephrit), teils sind sie leucitfrei (Trachyt, Phonolithtrachyt); zu ihnen gehört die zweite Gruppe der Syenitgesteine als Gang- u. Tiefenbildungen (Sanidinite und Monzonite (Sommaite)). Chemisch herrscht eine große Verwandtschaft zwischen den Phonolithen u. den Sodalithsyeniten, den Sommaiten und den Gangleucittephriten, den Mikrosyeniten, sowie Glimmertrachyten u. den Leucittephriten mit großen Leuciten. Abgesehen von den Phonolithen und den entsprechenden Sanidiniten, die Natrongesteine darstellen, gehören alle übrigen zu den reinen oder natriumführenden Kaligesteinen. Die jetzigen Vesuvlaven und manche Sommagesteine sind reine Kaligesteine, die Mehrzahl der Sommagebilde aber ist auch natronführend, wie im allgemeinen die Trachyte der Phlegräischen Felder u. von Ischia, unterscheidet sich von den letzteren aber durch ihren Reichtum an Feldspatoiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1245—51. [10/6.*]) HAZARD.

L. Duparc u. F. Pearce, *Die basischen Gesteine der Techissapakette im Nordwal.* Vf. beschreiben kurz den aufgefundenen *Tilait* (1.) und *Forellenstein* (2.) und geben folgende Analysen:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverl.
1.	43,87	0,34	15,68	2,89	6,97	Spur	14,93	14,94	0,36	1,12	0,53
2.	38,76	0,11	11,93	5,57	7,01	0,53	6,91	26,03	0,07	0,53	3,86

(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1288—90. [10/6.*])

HAZARD.

H. Potonié, *Die Entstehung der Steinkohle und verwandter Bildungen einschließlich des Petroleums.* Die Steinkohlen sind ausschließlich Residua höherer Pflanzen und entweder bodenfremd (allochthon) oder bodeneigen (autochthon). Die Zers. der Organismen kann sein: 1. *Verwesung*, wenn nichts Festes zurückbleibt, 2. *Vermoderung*, wenn wegen unzureichenden O-Zutritts ein fester C-haltiger Rückstand bleibt (die zurückbleibenden Humusprodd. sind Moder), 3. *Vertorfung*, wenn Pflanzenreste zunächst modern, die Pflanzendecke auf ihnen aber weiter wächst, so daß die O-Zufuhr immer spärlicher wird, 4. *Fäulnis*, wenn die O-Zufuhr völlig unterbunden wird (LIEBIG'S Definition). Vermoderung und Vertorfung führen zur *Inkohlung*, zur B. fester KW-Verbb., bei der kein C entsteht. Bei der *Verkohlung* (Dehydratisierung, etwa durch H₂SO₄, Selbstentzündung, Anbrennen) entsteht C. Bei Tieren, echten Wasserpflanzen (z. B. ölführenden Algen), also bei chemisch abweichendem Ausgangsmaterial findet statt der eigentlichen Inkohlung eine *Bituminierung* (B. H-reicherer Prodd. als die Kohlen) statt. Diese erfolgt in erster Linie in stagnierenden Wässern aus Überbleibseln in W. lebender Organismen und ihrer Exkremente, welche zunächst den *Faulschlamm* (*Sapropel*) liefern. Das Sapropel ist also eine autochthone B., konserviert viele Reste (selbst Chlorophyllkörner) gut und ist das Muttergestein der *Petrolea*, die also sowohl aus Tieren, wie aus Pflanzen entstehen, aber in ihrem Ursprungsmaterial chemisch immerhin von den vertorfenden Prodd. abweichen. Da die Sapropelbildung an Flachküsten und in abflußlosen Gebieten begünstigt wird, erklärt sich das Zusammenvorkommen von Salz und den Petrolea. Aus *Schwarzwässern* (Wässer mit l. Humussäuren) entstehen keine Steinkohlen, ihr Gehalt verwest entweder vollständig oder bildet höchstens den Dopplerit. Wandert Humussäure und wird in der Tiefe wieder abgesetzt, so entsteht der *Humusort*.

Als normaler Vorgang kann folgender gelten: Ein Seebecken füllt sich zunächst mit Sapropel, bis dieses Sumpfpflanzen als Boden benutzen können, dann erfolgt

Torfbildung und allmählich Verlandung, so entsteht ein Flachmoor. Wächst dies empor, so daß der Torf die Wassersirkulation nach oben hemmt, so ändert sich die Vegetation, es setzt Hochmoorbildung ein, bei der also eine Isolierschicht vorhanden sein muß. Beimischungen bei der Sapropelsedimentierung führen zur Entstehung von Sapropelkalken, Diatomeenpeliten (Kieselgur) und Sapropeltonen. Älteres festes Sapropel nennt Vf. *Saprokoll*, das der Steinkohlenformation (z. B. die Cannelkohle) *Sapanthrakon*, echt fossiles ist auch der *Dysodil*. Die eigentliche Steinkohle ist Glanzkohle, auf Sapropelbildungen zurückzuführen ist die Mattkohle. Nach alledem ist die Steinkohle im allgemeinen autochthon (andere Beweise dafür siehe im Original), doch kommt vom W. transportiertes, zu Häcksel zerriebenes Material auch vor (Rieselkohle der rheinischen Braunkohlenbergleute). Die Steinkohlenbecken sind fossile Flachmoore. EHRENBERGS *Biolithe* (aus Organismen entstandene Gesteine) zerfallen nach der Verbrennbarkeit in *Kautobiolithe* u. *Akautobiolithe*. Zu ersteren gehören noch die *Liptobiolithe*, welche aus harz-, wachs- oder wachsartigen, also kaum verweslichen Prodd. entstehen und den Steinkohlen fehlen, da in der Carbonzeit den Pflanzen noch das Harz fehlte (weiterer chemischer Unterschied zwischen Stein- und Braunkohlen). Viele Braunkohlenhölzer sind stark bituminös, waren dieselben bei der Inkohlung Verwesungsprozessen ausgesetzt, so entstand der *Pyropissit*, von dem Übergänge zu den Schwei- und Feuerkohlen existieren. Recenter Pyropissit ist der *Denhardit* (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Monatsberichte 1905. 255; C. 1907. I. 681). (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 180—223. Juni. [2/5.*] Berlin.)

ETZOLD.

P. Poni, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der rumänischen Erdöle*. In allen bisher untersuchten Erdölen sind als ständige Bestandteile aromatische KW-stoffe aufgefunden worden, doch ist es nach den bisher bekannten Tatsachen nicht sicher, ob diese KW-stoffe in dem Erdöle vorgebildet sind oder erst bei der Dest., bzw. der Behandlung mit Reagenzien entstehen. Vf. untersuchte 4 Proben des Petroleums von Câmpina, Distrikt Prahova; die einzelnen Proben entstammten Bohrlöchern von verschiedener Tiefe (388—190 m), die D. schwankte zwischen 0,8605 und 0,8299. Die Öle wurden bei 29—34 mm Druck aus einem Sandbade unter Vermeidung jeder Überhitzung fraktioniert, die einzelnen Fraktionen mit konz. H_2SO_4 behandelt, bis die S. sich nicht mehr braun färbte, mit W. gewaschen, über Na getrocknet und endlich mit einem Gemisch von 1 Teil HNO_3 (D. 1,52) und 2 Tln. H_2SO_4 (D. 1,8) unter sorgfältigster Kühlung mit k. W. 5 Std. lang geschüttelt. Unter diesen Bedingungen fallen nur aromatische KW-stoffe der Nitrierung anheim. Nach beendeter Nitrierung wurden die unangegriffenen KW-stoffe von der S. getrennt, die S. in W. gegossen und die abgeschiedenen Nitroprodd. untersucht.

Aus den Fraktionen 35—45° wurde isoliert: 2,4-Dinitrotoluol (F. 70—71°); die Fraktionen 45—55° lieferten 4,6-Dinitro-m-xylol (F. 91—92°) und 2,4,6-Trinitro-m-xylol (F. 181—182°); die Fraktionen 55—60°: Trinitromesitylen (F. 232—232,5°); die Fraktionen 65—70°: Trinitropseudocumol (F. 184—185°). — Die nicht angegriffenen KW-stoffe besaßen nach der Behandlung mit dem Nitriergemisch geringere D.; durch Vergleich mit den D.D. der entsprechenden Paraffine u. Naphthene kann man schließen, daß die hinterbliebenen Petroleumkohlenwasserstoffe etwa zu gleichen Teilen aus genannten KW-stoffen bestanden. Die Gewichtsverminderung bei der Nitrierung schwankte im allgemeinen zwischen 20—25%. Ohne Zweifel enthält also das untersuchte Petroleum von vornherein über 20% aromatische KW-stoffe. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy 4. 192—202. Juli. [Febr.] Lab. für Mineralchemie d. Univ. Jassy. Sep. v. Vf.)

MEISENHEIMER.

Analytische Chemie.

W. Schloesser, *Beiträge zur Prüfung maßanalytischer Meßgeräte*. Während das metrische System den Raum eines kg W. bei 4° als Grundlage nimmt, die Gefäße aber bei beliebigen Temperaturen eicht, legt das MOHRsche System eine beliebige Temperatur, 15 oder 17 $\frac{1}{2}$ °, zugrunde und eicht bei dieser Temperatur. Obwohl letzteres für die Maßanalyse ohne Bedeutung ist, wenn man stets Gefäße von der gleichen Normaltemperatur gebraucht, so hat doch die MOHRsche Bezeichnung verwirrend gewirkt, da sie zu der Annahme führte, daß die Größe der Maßeinheit von der Temperatur abhängig ist. — Der Querschnitt der Geräte soll kreisförmig sein, neuerdings in den Handel gebrachte Geräte mit annähernd elliptischem Querschnitt bieten keinen Vorteil. Die Ablesung soll am tiefsten Punkte des Meniscus geschehen, dessen Erkennung durch geeignete Hilfsmittel wie Blenden, Schellbachstreifen u. dergl. erleichtert wird; da jedoch keines derselben eine vollkommen genaue Ablesung ermöglicht, empfiehlt es sich, zur Vermeidung der Parallaxe die Marke auf mindestens die Hälfte des Rohrumfanges zu führen. Für die *Ermittlung des Rauminhaltes* genügt bei Gefäßen auf Einguß die Festsetzung über die Art der Ablesung, bei Geräten auf Einguß sind außerdem noch genaue Bestst. über die Art der Entleerung und über die Wartezeit erforderlich, wobei besonders die Geschwindigkeit der Entleerung von Wichtigkeit ist. Bei Kolben und Meßgläsern ist eine Wartezeit von $\frac{1}{2}$ Minute einzuhalten. Bei Pipetten ist Ausblasen zu vermeiden; die Normaleichungskommission (N.E.K.) setzt neuerdings freien Ablauf und Abstreichen an der Wand ohne Wartezeit fest, weil dadurch eine wenn auch etwas geringere, aber gleichmäßige Genauigkeit erzielt wird, als beim Ablauf an der Wand, bei welchem die mehr oder minder schräge Haltung der Pipette verschiedene Resultate liefert, ebenso wenn der Ablauf auf trockener oder schon benetzter Fläche erfolgt. Auch darf die Auslaufzeit nicht zu kurz sein; sie soll nach den Bestst. der N.E.K. zwischen 12 und 60 Sek. schwanken. Zur Prüfung der Büretten ist Auswägung des Wasserinhaltes einzelner Abschnitte der Bürette erforderlich, eine dabei stattfindende geringe Verdampfung ist unvermeidlich, aber ohne besonderen Einfluß; die Auslaufzeit betrage 25–30 Sek. mit $\frac{1}{2}$ Minute Wartezeit. Zahlreiche Versuche sowie Vergleiche mit den Bestst. der ausländischen Eichungskommissionen begleiten die Ausführungen des Vf. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 392–414. Juni-Juli. Charlottenburg.)

DITTRICH.

C. Becker, *Schwefelbestimmungsapparat*. Der App., Fig. 10, eignet sich besonders für Betriebsanalysen zur Best. des Schwefels im Eisen und dort, wo viele S-Bestst. hintereinander auszuführen sind. 200 ccm HCl (D. 1,100), welche der Scheidetrichter zu fassen vermag, genügen, um alles Fe in Lag. zu bringen und sämtlichen S als H₂S frei zu machen. — Fabrikant: GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th. (Chem.-Ztg. 31. 563. 1/6.)

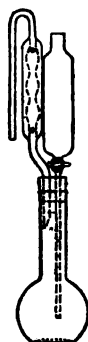


Fig. 10.

BLOCH.

W. T. Burgess, *Die Bestimmung von Kalk und Magnesia im Wasser durch volumetrische Methoden*. Zur Best. des Kalkes werden 200 ccm des zu prüfenden W. mit 50 ccm Oxalatlg. (4 g Ammoniumoxalat, 8 g NH₄Cl und 4 ccm NH₃ (D. 0,880) zum l) versetzt, durchgeschüttelt und zum Absetzen beiseite gestellt;

gleichzeitig wird ein Kontrollvers. mit reinem W. angesetzt. Am anderen Morgen werden von der klar überstehenden Fl. 125 ccm sehr vorsichtig mit Hilfe einer eingehend beschriebenen Vorrichtung abgehebert und mit einer Permanganatlsg. von bestimmtem Gehalt (1,128 g im l) unter Zusatz von 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 3) zurücktitriert. Aus der Differenz gegenüber dem Kontrollvers. läßt sich der vorhandene Kalk berechnen. Enthält das W. über 30 Teile $\text{CaO} + \text{MgO}$ in 100 000 Thn., so ist es vorher mit destilliertem W. zu verdünnen.

Zur Best. der Magnesia werden 200 ccm des magnesiahaltigen W. mit Methylorangelsg. versetzt und dann so viel $\frac{1}{10}$ -n. S. zulaufen gelassen, bis die Farbe in Hellrot umschlägt. Zur völligen Vertreibung des CO_2 setzt man 0,15 ccm mehr zu, welche später in Abzug zu bringen sind, und kocht 10 Minuten. Nach dem Erkalten wird in einen Kolben von 250 ccm übergespült, 20 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH zugefügt und mit kohlenstofffreiem W. zur Marke aufgefüllt. Das weitere Verf. ist analog der Best. des Kalkes; es wird mit $\frac{1}{10}$ -n. S. zurücktitriert. Die Methode gibt infolge der Löslichkeit des MgO etwas zu niedrige, aber hinreichend genaue Resultate. Beide Verf. eignen sich auch zur Best. von MgO und CaO nebeneinander. (The Analyst 32. 208—14. Juni. [1/5.].) MEISENHHEIMER.

Friedrich C. G. Müller, *Über die Herstellung acidimetrischer Urmaße im Unterricht*. Eine genaue *Titrierlange* erhält man, wenn man etwa 12 g metallisches Na, das man vorher umgeschmolzen u. durch Ausgießen auf eine Eisenplatte von seiner Kruste befreit hat, in Petroleum gießt, das bis auf 0,01 g genau gewogene, blanke Na-Sphäroid, an dessen Gewicht man aber noch eine Korrektur von +0,01 g für den Auftrieb anbringen muß, in einer Porzellanschale in eine etwas breitere Schale mit W. stellt u. alles unter einer Glasglocke sich selbst überläßt. In einer Woche ist das Na in NaOH verwandelt u. kann verdünnt werden. Für die Demonstration stört die lange Reaktionsdauer und bedeutend rascher, im Laufe von 45 Minuten läßt sich eine gleichfalls sehr genaue *salzsaure Normallsg.* herstellen. Man entwickelt ein absolut trockenes HCl -Gas aus 150 g grob zerkleinertem, klarem Steinsalz oder 120 g sublimiertem Salmiak mit 150 ccm reiner, konz. H_2SO_4 , kontrolliert die Schnelligkeit der Entw. durch eine H_2SO_4 -Waschflasche, wartet bis alle Luft verdrängt ist, u. leitet das Gas in die tarierte Absorptionsflasche, bis die Gewichtszunahme von 36,5 g erreicht ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 144—47. Mai. Brandenburg a. H.)

LEIMBACH.

J. G. C. Vriens, *Maßanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten*. An Stelle der umständlichen Methoden von SCHLÖSING, ULSCH und VAN DEVENTER (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 55; C. 1900. I. 285) zur Best. des N in Nitraten und Düngemitteln, welche N nur in Form von Salpeter oder salpetriger S. enthalten, gibt Vf. ein einfaches titrimetrisches Verf. an, welches auf folgendem Prinzip beruht: Ferrosalze lassen sich beim Kochen mit einer hinlänglichen Menge eines Nitrats in stark schwefelsaurer Lsg. vollständig zu Ferrisals oxydieren; setzt man dann Ferricyankaliumlg. hinzu, so tritt entweder Braun- oder Blaufärbung ein, je nachdem die Oxydation vollständig war oder nicht. Der Vers. wird mit größeren oder geringeren Mengen Ferrosalzlsg. wiederholt, bis von zwei nur 0,1—0,2 ccm verschiedenen Proben die eine blaugrün, die andere braun wird; Änderungen der Farben, welche erst nach einer halben Minute eintreten, sind nicht zu berücksichtigen. Aus den verbrauchten Mengen Ferrosals, für welches sich besonders MOHRsches Salz eignet, läßt sich der N-Gehalt der zu untersuchenden Substanz leicht berechnen. Zur Ausführung der Methode erhitzt man einen aliquoten Teil der Lsg. der Substanz, je 10 ccm, in einem 200 ccm-Kölbechen unter Zusatz von 10 ccm starker H_2SO_4 und einer bekannten Menge einer Lsg. von MOHRschem Salz (25 g unter Zusatz von Schwefelsäure in 1 l W. gel.) zwei Minuten auf der freien

Flamme und prüft sodann durch Zusatz von 1 cem einer 0,1%ig. Ferricyankaliumlg. Die Resultate werden nicht beeinträchtigt bei Anwesenheit auch von erheblichen Mengen Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat oder Natriumoxalat. Vf. prüfte seine Methode an einer großen Zahl von Beispielen und erhielt sehr gute Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 414—20. Juni-Juli 1907. [Sept. 1906.] Abedan [O.-K. von Sumatra]. Deli-Versuchsstation.) DITTRICH.

Gunner Jörgensen, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure*. In Ergänzung seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 273; C. 1906. II. 359) gibt Vf. noch Einzelheiten über die Behandlung des Mo-Nd. und über seine unter verschiedenen Bedingungen wechselnde Zus. Trocknet man den Phosphormolybdänsäurend. mit Filter im Porzellantiegel, verkohlt ihn möglichst langsam und glüht ihn über dem Argandbrenner unter öfterem Umrühren mit einem Platindraht, bis keine gelben Teilchen mehr sichtbar sind, und er teilweise wieder hell geworden ist, dann entspricht er der Zus. $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ und läßt sich gut für analytische Zwecke gebrauchen; bei allzu langem Glühen findet eine geringe Gewichtsabnahme infolge Wiederoxydation der teilweise reduzierten MoO_3 statt, beim Glühen über dem Bunsenbrenner dagegen eine Gewichtsabnahme infolge Verlustes an MoO_3 . — Bei Verss., die Best. der P_2O_5 als Phosphormolybdänsäure genauer als durch Magnesiumammoniumphosphat zu machen, fand Vf., daß die Zus. der Phosphormolybdänsäure unverkennbar variiert je nach der Menge der Phosphorsäure; die Phosphorsäure fällt, wie durch zahlreiche Verss. belegt wird, nach der Größe des Überschusses an Molybdän mit verschiedenen Mengen davon aus, und zwar sowohl mit mehr, als mit weniger als $12MoO_3$ auf $1H_3PO_4$. Eine Steigerung des MoO_3 -Gehaltes der Ndd. tritt mit der Länge des Stehens und der Höhe der Temperatur ein, ebenso bei zunehmender Ammoniumnitratkonzentration und bei $FeCl_3$ -Zusatz, eine Abnahme dagegen bei Steigerung des HNO_3 -Gehaltes und bei Ggw. von HCl ; daneben kommen auch andere Faktoren, wie Reinheit der verwendeten Molybdänsäure etc., in Betracht. Für genaue Bestst., wie Analysen von Handelsprodd. (Rohphosphaten, Düngemitteln etc.), ist daher die direkte Best. der H_3PO_4 als Phosphormolybdänsäure nicht brauchbar. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 370—92. Juni-Juli 1907. [Sept. 1906.] Kopenhagen. V. STEINs Lab.) DITTRICH.

A. Lidow, *Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs in mineralischen und organischen Substanzen*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 357—70. — C. 1907. II. 181.) DITTRICH.

H. Tarugi, *Über eine neue praktische Methode zur Bestimmung des Kaliums*. Gegenüber PAJETTA (Gas. chim. ital. 36. II. 150; C. 1906. II. 1086) bemerkt Vf., daß seine Methode zur Best. von Kalium (Gas. chim. ital. 34. I. 324; C. 1904. II. 366) sich häufig als Vorlesungsversuch bewährt habe. Auch die von PAJETTA selbst mitgeteilten gefundenen Zahlen stimmen untereinander sehr gut überein, ergeben allerdings nur genau die Hälfte der von PAJETTA berechneten Werte. Ferner hat PAJETTA bei seinen Löslichkeitsbestst. nicht beachtet, daß Persulfat sich fortwährend zers., und daß man keine Persulfatlg. bereiten kann, die nicht schon etwas S. enthält, deren Menge natürlich mit der Temperatur zunimmt (vgl. Vf. Gas. chim. ital. 32. II. 383; C. 1903. I. 616). Gesättigte Persulfatlgg. erleiden demzufolge, zumal bei häufigem Schütteln und längerem Stehen bei 30—40° einen so hohen Grad von Dissoziation, daß man, was PAJETTA außer acht gelassen, darauf bei Löslichkeitsbestst. Rücksicht nehmen muß. Vf. teilt neue Verss. mit, die seine früheren bestätigten, u. zeigt, wie unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen sich die höheren Löslichkeitskoeffizienten von PAJETTA in Übereinstimmung mit den von ihm früher

ermittelten Werten bringen lassen. (Gaz. chim. ital. 37. I. 381—85. 6/5. 1907. [19/12. 1906.] Pisa. Chem. pharm. Inst.) ROTH-Cöthen.

F. A. Gooch u. H. D. Newton, *Eine Methode für die Bestimmung des Eisens in Gegenwart von Titan*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 213—16. — C. 1907. II. 96.) MEUSSEK.

A. Fischer, *Notiz zur elektrolytischen Nickelfällung aus Ammoniumoxalatlösung*. Bezugnehmend auf die Vers. von THIEL und WINDELSCHMIDT (S. 379) über periodische Erscheinungen an der Anode während der Elektrolyse von Nickeloxalatlgg. bemerkt der Vf., daß nach Vers., die seit längerer Zeit im Aachener Laboratorium ausgeführt werden, das Ni aus Oxalatlgg. sich stets kohlehaltig abscheidet. Nach der Auflösung des Ni in Kupferchloridsalmiak hinterbleibt ein Stoff, der 36%, C u. 10,5% H enthält. Daher ist die Oxalatmethode zur Best. des Ni nicht zu empfehlen, wohl aber zu dessen Trennung von Chrom u. Aluminium, die bei der Analyse von Nickelstahl notwendig ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 361—62. 28/6. [19/6.] Aachen.)

SACKUR.

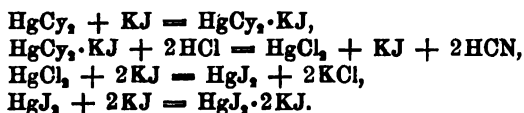
Herbert Hardy u. Bernard E. Richens, *Notiz über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf*. Es wird versucht, Gemische zweier mit Dampf flüchtiger Substanzen durch fraktionierte Dest. mit Wasserdampf zu trennen. Am genauesten werden Gemenge von Limonen und Citral und von Limonen u. Eugenol geprüft; die Resultate sind in 4 Tafeln graphisch wiedergegeben. Es wird unter den verschiedenartigsten Bedingungen gearbeitet, mit langsamem und schnellem Dampfstrom, mit gewöhnlichen Destillierkolben und Siedeaufsätzen, unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum. Das Ergebnis ist, daß Dampfdest. unter vermindertem Druck die schnellste, gewöhnliche trockene Dest. die schlechteste Trennung bewirkt, sofern es sich nicht um beträchtlich unter 100° sd. Substanzen handelt. Siedeaufsätze bieten keinen wesentlichen Vorteil; die Geschwindigkeit der Dest. ist von ziemlich geringer Bedeutung, doch gibt in vielen Fällen ein schnelleres Übertreiben das bessere Resultat. Das Verhältnis von W. zu übergegangenem Öl wird durch Verwendung von Siedeaufsätzen verkleinert, desgl. durch Dest. unter vermindertem Druck. In Gemengen von Limonen und Citral, sowie von Limonen und Eugenol geht das erstere schneller über; Limonen und Cineol, welche gleichen Kp., aber verschiedene D. (0,846, bzw. 0,930) haben, lassen sich durch fraktionierte Dampfdest. nur sehr langsam trennen; ersteres destilliert rascher. — In der anschließenden Diskussion weist Hardy noch darauf hin, daß die Löslichkeit in W. die Resultate nicht beeinflusst haben kann, da die untersuchten Substanzen darin so gut wie unl. sind. Nach Richmond geht unabhängig vom Kp. die in W. schwerer l. Substanz aus sl. verd. wss. Lsg. schneller über. (The Analyst 32. 197—202. Juni 1907. [5/12. 1906.*].) MEISENHEIMER.

B. Sjollesma, *Noch einmal die Feuchtigkeitsbestimmung auf direktem Wege*. Vf. nimmt seine Xylolmethode (S. 184) gegen VAN DER LAAN (l. c.) in Schutz u. hält sie in den meisten Fällen für brauchbar, wenn man nur das zur Unters. stehende Material in analysierbare Form bringt. (Chemisch Weeblad 4. 385—87. 15/6. [16/6.] Groningen. Rijkslandbouwproefstation.) LEMBACH.

Emilio Gabutti, *Über eine neue Reaktion des Formaldehyds zum Nachweis desselben*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 511—14. — C. 1907. II. 98.) ROTH-Cöthen.

S. Goy, *Über eine einfache acidimetrische Bestimmung des Quecksilbercyanids*. Quecksilbercyanidjodkalium, HgCy₂·KJ, wird durch HCl momentan zersetzt unter Abscheidung von HgJ₂, das in überschüssigem KJ sl. ist. Gleichzeitig wird HCN

frei. Methylorange ist in verd. Legg. unempfindlich gegen HCN, so daß mit diesem Indicator der HCl-Verbrauch bestimmt werden kann. Man löst 0,25 g des Präparats in etwa 200 ccm W., setzt 2 g KJ und 1 Tropfen 0,2%ig. Methylorangelsg. hinzu. Man titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zum ersten Umschlag in Rötlichbraun. Die Umsetzungen sind folgende:



In ähnlicher Weise ist Quecksilberoxycyanid, $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2$, titrierbar. Die Oxydkomponente wird durch direkte Titration mit HCl, die Cyanidkomponente durch eine zweite Titration nach KJ-Zusatz ermittelt. (Apoth.-Ztg. 22. 532—33. 26/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) LÖB.

J. Gadamer, *Das Atoxyl beim forensischen Arsennachweis*. Um eine Verwechslung von Atoxyl mit anorganischen Arsenpräparaten zu vermeiden, schlägt Vf. vor, die As-haltige Lsg. in folgender Weise zu prüfen. — 1. Um die Anwesenheit von As überhaupt zu zeigen, werden die Proben nach REINSCH, MARSH, GUTZTAGE ausgeführt. Verlaufen diese negativ, so kann auch kein Atoxyl zugegen sein. Bei positivem Ausfall wird 2. ein Teil der Lsg. unverändert, ein Teil nach Oxydation mit KClO_3 und HCl a) mit BETTENDORFS Reagens, b) mit H_2S geprüft.

Tritt in der unveränderten Lsg. keine, in der oxydierten aber wohl Rk. ein, so ist Atoxyl zugegen, anorganische As-Verbb. fehlen. Treten in beiden Legg. Rkk. auf, so kann neben anorganischen Verbb. Atoxyl zugegen sein. Es ist dann die unveränderte Lsg. zunächst mit H_2S zu behandeln und im Filtrat nach Atoxyl zu suchen. Schließlich kann man, wenn neben Atoxyl nur As_2O_3 in Frage kommt, letzteres im HCl-Strom abdestillieren und darauf nach Zusatz von FeCl_3 zur Reduktion des Arsensäurerestes im Atoxyl auch das in diesem enthaltene As in das Destillat überführen. (Apoth.-Ztg. 22. 566. 6/7. Breslau. Pharmaz. Inst. der Univ.) LÖB.

L. Pellet, *Mitteilung über die Verwendung eines Tiegels mit einer Schicht Platinmohr bei der Bestimmung der Glucose*. Vf. schlägt vor, den von NEUBAUER mit einer filtrierenden Schicht Platinmohr versehenen Goochtiegel zum Calcinieren des Kupferoxyduls zu verwenden. Die Zeitdauer einer Best. wird herabgesetzt, da nach 9 Minuten eine Best. vollendet ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1392—94. April.) BRAHM.

K. Krapf, *Die Extraktbestimmung in der Gerste*. 25 g Gerstenfeinschrot von 80—85% Mehlgehalt und 25 g 10—15 Minuten lang verzuckertes Malzfeinschrot werden mit 300 ccm W. kalt eingemaischt und 12—15 Stunden kühl aufbewahrt. Am anderen Morgen erwärmt man zuerst einige Zeit auf 45° u. verzuckert schließlich $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70°. Der klar abgesetzten Maische werden nun mit der Pipette 40—50 ccm Fl. entnommen, die Maische selbst 15 Minuten gekocht, wieder auf 60° gekühlt und zur Nachverzuckerung $\frac{1}{2}$ Stunde mit der vorher entnommenen Probe auf 75° erhalten. Die Extraktmenge wird nach Best. der D. der auf 450 ccm aufgefüllten Fl. in % BALLING ermittelt. Das mitverarbeitete Malz ist vorher in gleicher Weise auf Extraktgehalt zu untersuchen; das Verf. liefert die der Theorie entsprechende Malzausbeute, welche sich etwa 1% höher stellt, als nach anderen Methoden gefunden wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 379—80. 13/7. Chemnitz. Betrieblab. der Akt.-Lagerbierbrauerei zu Schloß-Chemnitz.) MEISENHEIMER.

F. Utz, Über die Verwendung des Refraktometers zu Harnuntersuchungen. Da die Harnsalze bezüglich der Refraktion meist additives Verhalten zeigen, so läßt sich, wenn ein Teil der Salze quantitativ bestimmt ist, aus dem Refraktationswert ein Schluß auf die übrigen Substanzen ziehen. Auch läßt sich nach RIEGLER (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 918) nach der Gleichung $S = \frac{N-n}{1000} + 1$ das spezifische Gewicht S aus der Refraktion N des Harns und n des reinen W. berechnen. Vf. prüft diese Beziehung u. findet, wenn keine Farbstoffe im Harn sind, befriedigende Übereinstimmung. Auch lassen sich die festen Bestandteile aus der Formel:

$$\text{Summe der gelösten Körper in 1 ccm} = (N-n) \cdot 0,0024$$

angenähert bestimmen, falls Substanzen mit unverhältnismäßig großen Refraktationswerten fehlen. (Pharm. Post 40. 455—56. 23/6. Würzburg. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Unters.-Stat.) LÖB.

Alb. Schmid, Zur Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn. Vf. empfiehlt, einen Tropfen Phenylhydrazin mit 1 ccm Harn und 0,1 ccm Eg. auf einem Uhrglase durchzumischen, auf dem Wasserbade einzudampfen, mit 1 ccm W. ansurühren, bis auf $\frac{1}{2}$ ccm wieder einzudampfen und einen Tropfen unter dem Mikroskop zu beobachten. Nochmaliges Eindampfen und späteres Erwärmen des Objektträgers bis zur Blasenbildung macht die Krystallisation bei Spuren von Zucker oder Gg. vieler fester Harnbestandteile deutlicher. (Apoth.-Ztg. 22. 533. 26/6. Augsburg. Chem. Lab.) LÖB.

F. Angelico und A. Pitini, Toxikologischer Nachweis des giftigen Prinzips von *Atractylis gummifera*. II. Mitteilung. Vff. teilen die bereits angedeuteten Tierverss. mit *Kaliumatractylat* (vgl. ANGELICO, Gaz. chim. ital. 36. II. 636; C. 1907. I. 283) mit. Zu den Verss. dienten entweder Wurzelabkochungen oder das abgeschiedene giftige Prinzip; die Extraktion aus den betreffenden Organen geschah nach dem OTTOSCHEN Verf. Zum Nachweis des Giftes diente die früher beschriebene Rk., Erhitzen mit H_2SO_4 , B. von Valeriansäure, Behandlung mit $KMnO_4$ etc. Nach den Unterss. der Vff. gelingt es nicht, in den alkoh. Extrakten der Organe von mit *Kaliumatractylat* oder der betreffenden Wurzelabkochung vergifteten Tieren mit der angegebenen Rk. das Gift nachzuweisen, da offenbar das Gift im Organismus sofort Umwandlungen erfährt, wie auch bei der Behandlung der giftigen Substanz mit verd. SS. oder Alkali eine Spaltung in Valeriansäure und H_2SO_4 eintritt. Dagegen läßt sich das Gift stets im Magen- und Darminhalt der betreffenden vergifteten Tiere, sowie vor allem in dem Erbrochenen nachweisen. Spuren des Giftes, mit dem Organenbrei gemischt, waren bis zur schon weit fortgeschrittenen Fäulnis noch nachweisbar. (Gaz. chim. ital. 37. I. 446—49. 26/5. 1907. [1906.] Palermo. Chem.-pharmaz. Lab.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 5a. Nr. 185147 vom 23/7. 1905. [16/5. 1907].

Carl Plock, Berlin, und H. Mehner, Friedenau, Verfahren zur Beseitigung der Kalisalsendungen durch Behandlung mit Kalk und Verwendung zum Bergeversatz, bei dem während der Einwirkung der Lauge auf den Kalk eine Zerkleinerung des letzteren vorgenommen wird. Um bei dem Verf. zur Beseitigung der Kalisals-

endlaugen durch Behandlung mit Kalk und ihrer Verwendung zum Bergeversatz während der Einw. der Lauge auf den Kalk eine Zerkleinerung des letzteren zu bewirken, wird während dieser Einw. ein Mischen der M. mit festen Versatzstoffen (*Kies, Steinbrocken* u. dgl.) vorgenommen, so daß die festen Versatzstoffe eine zerkleinernde Wrkg. auf den Kalk ausüben.

Kl. 6b. Nr. 182623 vom 25/11. 1905. [27/3. 1907].

Conrad Zimmer, Barcelona, Verfahren zur Bierbereitung. Bei diesem Verf. werden Hülsen und Gries in bekannter Weise gesondert, und zwar letzterer mit Hilfe eines Walzenstuhls unter Mitwirkung von W. zu Mehl vorgemaischt und dieses in einem mit Rührwerk versehenen Vormaischbottich eingeteigt und so zur späteren Versuckerung vorbereitet und aufgeschlossen. Die Hülsen gelangen von der Mühle in einen besonderen Vormaischbottich unter W., passieren ein Mahlwerk und gelangen im Kreislauf wieder in den Vormaischbottich zurück; in diesem werden sie dann von dem mit schon beinahe versuckerten Mehresten vermischten Diastaseauszug durch einen Siebboden geschieden und ausgewaschen, worauf sie aus dem Betrieb ausscheiden, ohne zur Läuterung herangezogen zu werden. Der aus ihnen gewonnene Diastaseauszug wird der Mehlmaische zugeführt, welche nun in üblicher Weise zwecks Versuckerung weiter behandelt wird. Die Läuterung erfolgt sodann durch Zentrifugen oder Filtervorrichtungen.

Kl. 6b. Nr. 183139 vom 27/7. 1905. [6/4. 1907].

Paul Ljubimow und Friedrich Engel, Moskau, Verfahren zur Herstellung und Benutzung von Denaturierungsmitteln für Spiritus aus Rückständen der Destillation von Holz zwecks Leuchtgasgewinnung. Zwecks Herst. von Denaturierungsmitteln aus den Rückständen der Leuchtgasgewinnung durch Dest. von Holz wird die zwischen 38 und 90° übergehende Fraktion aus dem Gaswaschwasser und die zwischen 68 und 185° übergehende Fraktion aus den sich in den Gasleitungen niederschlagenden teerigen Rückständen aufgefangen und jede für sich oder beide im Gemisch zum Denaturieren verwendet.

Kl. 6b. Nr. 185322 vom 23/7. 1905. [6/6. 1907].

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick bei Berlin, Verfahren zur Herstellung von Hefe und zum Vergären von Brenneremaischen mit Milchsäure und einer flüchtigen Fettsäure. Als antiseptisches und konservierendes Mittel bei der Herst. von Hefe und beim Vergären von Brenneremaischen mittels Milchsäure wird nunmehr dem mit Milchsäurepilz oder technischer Milchsäure gesäuerten Hefagut ein Zusatz von Ameisensäure, der entsprechend der Gewöhnung der Hefe an dieses Pilzgift allmählich gesteigert werden kann, gegeben.

Kl. 81. Nr. 184767 vom 25/2. 1906. [18/4. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Textilfasern. Die Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylessäure (*Rongalit*), welche in der Kunstwollindustrie zum Abziehen der Farbstoffe von gefärbten Lumpen, und zwar in saurer Lsg. in der Siedehitze verwendet werden, haben infolge der hierbei stattfindenden Zers. (Abscheidung von Schwefel) manche Übelstände im Gefolge, die nun durch ihren Ersatz durch das wl. basische Zinksalz (DRP. 185807, vgl. C. 1906. I. 512) vermieden werden sollen.

Kl. 8m. Nr. 183553 vom 10/3. 1905. [3/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. Zum Färben pflanzlicher

Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. mit Küpenfarbstoffen werden die Waren auf geeigneten maschinellen Vorrichtungen mit solchen Klotzflüssigkeiten h. imprägniert, welche neben den Leukoverbb. der Farbstoffe *Glucose* u. eine solche Menge *starker Alkalilauge* enthalten, daß die Lauge in wss. Lsg. mercerisierend wirken würde. Durch die Beigabe von *Traubensucker* (Glucose) wird die Mercerisation u. damit das Einschrumpfen der Gewebe verhindert; auch bewirkt der Traubenzucker, daß in der stark alkal. Klotzflüssigkeit keine Blumenbildung eintritt.

Kl. 8m. Nr. 183626 vom 19/10. 1905. [30/4. 1907].

Carl Feurstein, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparats zum Schwarzfärben tierischer Fasern*. Dieses Verf. bezweckt zur Erzielung eines Tiefschwarz auf tierischer Faser, z. B. Seide, *Diamantschwarz* u. *Dinitroresorcin* einbadig gleichzeitig zusammenzufärben, u. zwar gelingt dies nun durch einen Zusatz von *Glycerin* zu der aus Dinitroresorcin und Diamantschwarz (Diasofarbstoff aus Aminosalicylsäureazo- α -naphthylamin und α -Naphtholsulfosäure N.W.) bestehenden Mischung.

Kl. 8m. Nr. 184956 vom 28/10. 1905. [14/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser*. Sehr schöne, klare, rote Färbungen erhält man, wenn man die 3-Oxy (1)thionaphthen-2-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}-\text{COOH}$, bezw.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}-\text{OH} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}-\text{COOH}$, bezw. das aus ihr durch Kohlensäurespaltung entstandene

Oxythionaphthen auf der Faser mit Oxydationsmittel behandelt. Intermediär entsteht ein blaugefärbter Körper.

Kl. 8m. Nr. 185041 vom 5/5. 1906. [3/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178295 vom 22/12. 1905.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren*. Es wurde gefunden, daß die nach dem Verf. des Hauptpat. durch Behandeln der Haare mit Lsgg. von Salzen der *Pyrogallolsulfosäure* in Ggw. oder Abwesenheit überschüssiger Alkalien oder oxydierender Agensien erhaltenen rötlich-braunen *Haarfärbungen* nun durch Behandeln mit Lsgg. von *Eisensalzen* (z. B. *Eisenchlorid*, *Eisensulfat*) in weit tiefere dunkelbraune bis braunschwarze Nuancen übergeführt werden können.

Kl. 8m. Nr. 185277 vom 12/3. 1904. [6/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bezw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle*. Während die bisher aus Säure- bezw. Alkaliviolett und Chromierfarbstoffen erhaltenen Färbungen auf Wolle wenig lichtecht sind, ergeben sich nun licht- u. walkechte blaue, bezw. blauschwarze Färbungen auf Wolle, wenn man den *Diasofarbstoff* aus *o,o-Diaminophenolsulfosäure* u. 2 Mol. β -Naphthol zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der *Alkali-* bezw. *Säureviolette* (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt u. in üblicher Weise nachchromiert.

Kl. 8m. Nr. 183668 vom 14/2. 1906. [21/5. 1907].

(Zus.-Pat. Nr. 176426 vom 6/7. 1905.)

Paul Ribbert, Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg, *Verfahren zur Herstellung von Ätzwesen unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfit ätzbaren Färbungen*.

Bisher war es nicht möglich, auf den durch Aufdruck von Küpenfarbstoffen auf p-Nitranilinrot erhaltenen sogenannten Blaurotartikeln weiße und bunte Ätzen zu erhalten. Nach dem Verf. des Hauptpatentes werden Ätzeserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen, ohne daß sich Ätze und Reserve gegenseitig beeinträchtigen, dadurch erzeugt, daß man auf die Färbung eine Hydrosulfitätze aufdruckt, die neben Hydrosulfiten (Alkalisalze der Aldehydsulfoxylsäure) gleichzeitig den darüberzudruckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze, wie Bleisulfat, schwefligsaures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat etc., enthält, worauf nach Aufdruck des Küpenfarbstoffs in bekannter Weise gedämpft und gewaschen wird. Dieses Verf. wird nun dahin verbessert, daß an Stelle der Alkalisalze der Hydrosulfiten, d. h. der hier in Frage stehenden *Aldehydsulfoxylate* die *Schwermetallsalze der Aldehydsulfoxylsäuren* in Verb. mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Ammoniumsalze unter Hinzufügung saurer Körper, wie Aluminiumsulfat, organischer SS., saure Salze oder Schwefel zur Anwendung gelangen.

Kl. 8a. Nr. 184200 vom 29/4. 1902. [4/5. 1907].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a/Rh., *Verfahren zum Drucken mit Schwoefelfarbstoffen*. Die Verwendung der Schwefelfarbstoffe zum Zeugdruck bereitet, event. bei Erzielung tiefer Töne wegen ihres Schwefelalkaligehaltes große Schwierigkeiten (Angreifen der Kupferwalzen). Diese werden nun dadurch vermieden, daß die B. des zur Lag. des Farbstoffs notwendigen Schwefelalkalis erst während des Dämpfprozesses erfolgt. Dies wird dadurch bewirkt, daß man den selbstverständlich schwefelalkalifreien Schwefelfarbstoff mit normalen kohlen-sauren Alkalien oder Ätsalkalien u. einem geeigneten Verdickungsmittel mit, oder falls der Farbstoff selbst genügende Mengen freien Schwefels enthält, ohne weiteren Zusatz von fein verteiltem Schwefel aufdruckt und den Farbstoff durch Dämpfen entwickelt. Es wird hierdurch ein vollerer, echterer Druck bei wesentlich kürzerer Dämpfdauer und niedrigeren Gesteungskosten erzielt als bei der Verwendung von Bicarbonaten nach Patent 148964 (vgl. C. 1904. I. 552).

Kl. 8a. Nr. 184381 vom 1/3. 1906. [22/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen gefärbter Böden*. Durch *Formaldehydsulfoxylate (Rongalit C)* in reiner Form oder in Verb. mit *Formaldehydbisulfit (Hyraldit)* schwer ätzbare Farbstoffe lassen sich nach dem Patt. 167 530, 172 675 und 172 676 (vgl. C. 1906. II. 925) leicht ätzen, wenn man den Druckpasten Metallsalze, event. gleichzeitig mit Nitriten, Metall-oxyd oder Metalle zusetzt. An Stelle dieser Zusätze lassen sich nun auch *Salze organ. Ammoniumverbindungen*, bezw. freie *Ammoniumbasen* verwenden, wobei die ersteren, sofern sie selbst Farbstoffe sind, nicht gleichzeitig auch zur Illumination dienen sollen. Die Patentschrift nennt von solchen Verb.: Tetraalkylammoniumchlorid, Trimethylphenylammoniumchlorid, Trimethyltolylammoniumchlorid, Trimethyltolylammoniumjodid, Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid, Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd, Methylenviolett 3BA, Rhodamin B extra, Thioninblau GO, Methylenblau BG, Indulinscharlach, Safranin T extra, Janusblau G, Janusgrün G. In zweiter Linie seien genannt: Nilblau, Methylenblau NN, Janusgrün B.

Kl. 8a. Nr. 186050 vom 6/4. 1906. [20/6. 1907].

Carl Sünder, Iwanowo-Wosnessensk, *Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntheitseffekten auf α -Naphthylaminbordeaux*. Um auch das sogenannte *Naphthylaminbordeaux* (den durch Kuppeln von diazotiertem α -Naphthylamin mit β -Naphthol auf der Faser hergestellten Farbstoff) mittels Hydrosulfiten oder deren

Ersatzprodd. wie *Hydrosulfit NF*, *Rongalit* ätzbar zu machen, wird nun den Ämpasten *Anthrachinon* zugesetzt.

Kl. 8_n. Nr. 186442 vom 24/6. 1904. [20/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen mittels Hydrosulfiten*. Haltbare und dabei außerordentlich ätzkräftige Druckfarben werden nun erhalten, wenn man die Druckpaste mit krystallwasserfreien *Alkalihydrosulfiten* (Pat. 160 529, vgl. C. 1905. I. 1877) und solchen Mengen von Ätzalkalien herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

Kl. 8_n. Nr. 186443 vom 28/6. 1904. [20/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186442 vom 24/6. 1904; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern*. Ebenso haltbare ätzkräftige Druckfarben wie nach dem Hauptpat. werden nun erhalten, wenn man die dort verwendeten konz. Alkalilaugen durch Salzlösungen solcher Konzentration ersetzt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

Kl. 12_p. Nr. 185601 vom 3/5. 1906. [25/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175068 vom 24/5. 1905; vgl. C. 1906. II. 1539.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine*. Im Hauptpatent wurde gezeigt, daß bei Behandlung von Morphin in der Wärme mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, das vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erwärmt worden war, *Triacetylmorphin* entsteht, und zwar scheint sich der dritte Acetylrest an eine Doppelbindung angelagert, also C,C-Addition stattgefunden zu haben. Es wurde nun gefunden, daß Morphin und die im Hauptpatent aufgeführten Derivate nicht nur acetyliert, sondern auch sulfoniert werden, wenn sie mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit der Vorsicht behandelt werden, daß die Temperatur sowohl beim Vermischen des Essigsäureanhydrids mit der Schwefelsäure als auch beim Eintragen der Essigsäureanhydridlösung des Morphins und seiner Derivate in das Gemisch nicht so hoch steigt, daß sich aus der Acetylchwefelsäure Sulfosäure bildet. Die so z. B. aus Morphin selbst entstandene *Diacetylmorphinsulfosäure* ist durch Ä. aus der Reaktionsmasse ausfällbar. In diesem Zustande ist sie ll. in W., in der Wärme auch in A. und wird aus der alkoh. Leg. durch Ä. pulverig wieder ausgefällt. Dieses Pulver ist jetzt nicht mehr l. in W. oder A., ll. dagegen in Alkalien. Durch SS. wird aus dieser alkal. Leg. die Sulfosäure in feinen, büschelförmig gruppierten Nadelchen, nicht schm. bei 280°, wieder abgeschieden. Die saure Leg. gibt mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, ebenso mit Gerbsäure keine Fällung.

Bibliographie.

- Abels** Untersuchungen über Schießbaumwolle (Researches on Gun-cotton). Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London in deutscher Bearbeitung von B. Pleus. Abteilung 2: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle. Berlin 1907. gr. 8. 128 pg. Mark 4.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Abteil., 64 und 128 SS. Mark 6.
Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. Treatise on the properties, mode of

- assaying and proximate analytical examination of the various organic Chemicals and Products employed in the Arts, Manufactures, Medicine etc. 3. edition, revised. (4 volumes.) Vol. II. Part 3. London 1907. roy. 8. 562 pg. with figures. cloth. Mark 21.
- Bagard, P., Action de la chaleur sur les Acides-Alcools. Nancy 1906. gr. in-8. 130 pg. Mark 3,60.
- Bryan, G. H., Thermodynamics. Introductory treatise dealing mainly with first principles and their direct applications. Leipzig 1907. roy. 8. XIV and 214 pg. with figures. cloth. Mark 7.
- Glows, F., and Coleman, J. B., Elementary Practical Chemistry. 5. edition. Part I: General Chemistry. London 1907. 8. 214 pg. bd. Mark 3.
- Duniols, M. F., La théorie des Electrons. Fribourg 1905. 8. 28 pg. Mark 1,60.
- Einstein, A., Neue Bestimmung der Moleküldimensionen. Zürich 1906. 8. 21 SS. Mark 1,80.
- Fichter, F., Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen u. der qualitativen Analyse. Basel 1907. 8. 118 SS. Mark 2,50.
- Finck, E., Précis d'Analyse chimique. 2. édition. Partie I: Analyse qualitative. Paris 1906. 8. Mark 3.
- Ganswindt, A., Die Technologie der Appretur. (I: Technischer, II: Chemischer Teil.) Wien 1907. gr. 8. VIII u. 319 SS. mit 155 Figuren. Mark 8.
- Henriet, H., Contribution à l'étude de l'Air atmosphérique. Paris 1906. 8. 103 SS. av. figures. Mark 3.
- Howe, J. L., Inorganic Chemistry for Schools and Colleges. London 1907. 8. bd. Mark 13.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet durch J. LIEBIG u. H. KOPF, herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp u. J. Troeger. Für 1900. Heft 5. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 929—1168. Mark 10.
- Derselbe. Für 1904. Heft 11. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 2289—2521. Mark 10. Jahrg. 1904, jetzt vollständig, 2521 SS. Mark 110.
- Journal du Laboratoire. Revue mensuelle de Chimie pratique, industrielle, agricole, commerciale et médicale. Organe officiel du Syndicat des Chimistes du Sud-Ouest. Montauban. 8. — Année I: Juillet 1906 — Juin 1907 (12 nrs.). Mark 14.
- Kershaw, J. B. C., Fuel, Water and Gas Analysis. London 1907. 8. 190 pg. bd. Mark 8,50.
- Lefevre, L., Les Industries Céramiques; fabrication et application. Fascicule I: Argiles et Kaolins. Paris 1906. 8. av. 60 figures. Mark 4,50.
- Prix de l'ouvrage complet (3 fascic.) environ Mark 20.
- Lehmann, O., Die scheinbar lebenden Krystalle. Anleitung zur Demonstration ihrer Eigenschaften in Form eines Dreigesprächs. Esslingen 1907. 8. mit über 100 farbigen Abbildungen. Mark 2,20.
- Lockemann, G., Einführung in die analytische Chemie, mit Berücksichtigung der officinellen anorganischen Präparate. Leitfaden für das chemische Praktikum. Heidelberg 1907. 8. IX u. 265 SS. mit 1 Spektraltafel u. 30 Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 17. Auflage von F. Lehmann. Freiburg 1907. 8. 337 SS. mit 1 Spektraltafel und 154 Figuren. Mark 3,60.
- Malette, J., Chimie et Physique appliquées aux travaux publics. (Analyses et essais des matériaux de construction.) Paris 1906. 8. XII et 620 pg. avec 172 figures. relié. Mark 10.
- Matthews, J. M., The Textile Fibres, their physical, microscopical and chemical properties. 2. edition. New-York 1907. 8. Mark 17,50.

- Müller-Pouillet**, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von L. PFAUNDLER, unter Mitwirkung von O. LUMMER, K. DRUCKER, J. HANN u. a. (4 Bände.) Band II. Abteilung 1: Lehre von der strahlenden Materie (Optik) von O. Lummer. Braunschweig 1907. gr. 8. XXII und 880 SS. mit 8 Tafeln (3 koloriert) und 754 Figuren. Mark 15.
- Nicoloux, M.**, Contribution à l'étude de la saponification des Corps gras. Paris 1906. 8. 77 pg. av. figures. Mark 4.
- Oechsner de Coninck**, Leçons sur les Fermentations. Paris 1907. 12. 119 pg. Mark 2,20.
- Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften.** Herausgegeben von O. J. v. Oettingen. Nr. 159. Leipzig 1907. 8. 72 SS. kart. Mark 1,20.
Inhalt: **Marggraf, A. S.**, Chemische Versuche, Zucker aus Pflanzen zu ziehen. — **Achard, F. C.**, Anbau von Runkelrüben u. Gewinnung des Zuckers aus denselben.
- Pellerin, G.**, Guide pratique de l'Expert-Chimiste en Denrées Alimentaires. 2. tirage. Paris 1906. gr. in-8. 690 pg. av. 86 figures. toile. Mark 9.
- Penkert, J. K. R.**, Die chemische Untersuchung der Wettergase. Hannover 1907. 12. 76 SS. mit 31 Figuren. Mark 1,20.
- Rabius, W.**, Kritische Betrachtungen zur voraussichtlichen Lösung der Stickstofffrage. Jena 1907. gr. 8. 44 SS. Mark 1.
- Reformatski, A.**, Unorganische Chemie (Elementarkursus). 4. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1907. 8. mit 7 Bildnissen und Figuren. Mark 6.
- Robertson, F. D. S.**, Practical Agricultural Chemistry. Manual of qualitative and quantitative Analysis for Agricultural Students. London 1907. 8. 220 pg. cloth. Mark 8.
- Schaube, P.**, Einführung in die Chemie in schulgemäßer Behandlung. Teil II. 2. Hälfte. Bromberg 1907. 4. 24 SS.
Teil II, jetzt vollständig, 51 SS. Mark 3. — Teil I. 1904. 54 SS. Mark 1,50.
- Schmidt, G. C.**, Die Kathodenstrahlen. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Braunschweig 1907. 8. VII u. 127 SS. mit 50 Figuren. Mark 3.
- Strohmeyer, C. E.**, The Grouping of the Chemical Elements. Manchester 1907. 8. 15 pg. Mark 1.
- Thorp, F. H.**, Outlines of Industrial Chemistry. 2. edition, enlarged. New-York 1907. 8. 618 pg. with figures. cloth. Mark 15,50.
- Treadwell, F. P.**, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 5., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1907. gr. 8. mit Figuren. Mark 8.
- Vandertichele, G.**, Traité de Malterie. Paris 1906. 8. 232 pg. av. planches et figures. Mark 6.
- Volckmar, E.**, Kursus Lehrbuch der Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Gießen 1907. 8. Mark 2,40.
- Watts, W. M.**, Index of Spectra. Appendix B: Spark-spectrum of Chromium; arc- and spark-spectra of Palladium; spectra of Polonium and Ex-radio. Sydenham 1907. 8. 67 pg. Mark 5,50.
Index of Spectra. Revised edition with Appendix A-P. Mark 79,50.
- Zehnder, L.**, Grundriß der Physik. Tübingen 1907. gr. 8. XXXII u. 498 SS. mit 355 Figuren. Mark 7.

Schluss der Redaktion: den 29. Juli 1907.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

- Klasse:** 1. August 1907.
- 6b. Sch. 26848. **Biere**, Verfahren zur Herstellung mältsäurehaltiger —. Dr. Karl Scholvin, Mülhausen i. Th. 21/12. 1906.
121. K. 83150. **Schwefel**, Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem —. Dr. Hippolyt Köhler, Berlin. 28/5. 1906.
120. D. 16980. **Nitrosobenzol**, Verfahren zur elektrolitischen Herstellung von — oder anderen Nitrosokörpern. Dr. O. Dieffenbach, Darmstadt. 4/11. 1906.
- 23a. F. 22480. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 80/10. 1906.
451. S. 22139. **Getreidekörner**, Verfahren zur Aufhebung der Keimfähigkeit von — und anderen Samenkörnern. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 10/1. 1906.
- 76a. B. 41595. **Roßwolle**, Verfahren und Vorrichtung zum Entschweilen von — im alkalischen Bade mit Hilfe des elektrischen Stromes. Joseph Marie Baudot, Tourcoing (Nord) Frankreich. 2/12. 1905.
- 78c. M. 24611. **Dinitroglycerin**, Verfahren zur Herstellung von — in Mischung mit Trinitroglycerin. Carl Pütz, Köln a. Rh. 18/12. 1908.
- 80b. B. 22524. **Ätzkalk**, Verfahren, — für das Lösen vorzubereiten. Hermann Raffel, Thomas Thomassen Sabroe und Marius Christian Harding, Kopenhagen. 26/3. 1906.
5. August 1907.
- 12h. S. 22810. **Luft**, Verfahren zur Behandlung von — oder anderen Gasen oder Gasgemischen

- Klasse:**
- mit elektrischen Starkstrom-Flammenbögen unter Verwendung divergierender Elektroden. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen. 13/2. 1906.
- 12q. R. 23614. **Hydrazin**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh. 22/11. 1906.
- 17f. F. 28427. **Wärmeaustauscher**. Dr. Hans Friedenthal, Nicolaesee a. d. Wannseebahn. 25/4. 1907.
- 22a. G. 23198. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diasolierbarer —; Zus. z. Pat. 169782. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 14/6. 1906.
- 22e. F. 22399. **Küpfenfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines roten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 22/9. 1906.
- 22f. K. 83581. **Kalkfarben**, Verfahren zur Herstellung von —. Edward Charles Ludwig Kressel, Budapest. 24/12. 1906.
301. L. 23252. **Präparate**, Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher, keim- und pilztötender —. Eduard Lutz & Cie, Wien. 8/10. 1906.
- 53e. G. 23110. **Fettbestimmung**, Verfahren zur — in Milch und Molkeerzeugnissen. Dr. N. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig. 26/5. 1906.
- 53h. T. 11116. **Margarine**, Verfahren zur Erzeugung einer haltbaren, bräunenden und schäumenden —. Dr. Hermann Thoms, Steglitz. 34/8. 1906.
- 78c. V. 6608. **Sprengstoffkomponenten**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Arnold Voewinkel, Berlin. 12/6. 1906.

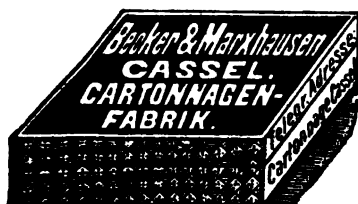
Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
 (Fernsprecher Amt VI 2819)
 und in Wien IX, Hoerlgasse 5 (Fernsprecher 15349) zu richten.

Großes Eisenhüttenwerk
 sucht einen durch und durch erfahrenen,
 wissenschaftlich gebildeten

Chemiker,

der besonders Routine in der exakten Bestimmung von Chrom, Arsen und Nickel besitzt. Nur durchaus erfahrene, bewährte Herren wollen sich unter Beifügung des Lebenslaufes, der Gehaltsansprüche, Referenzen melden unt. O. D. 2023 an Haasenstein & Vogler, A.-G., Köln. [195]



[145]

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt,
 [190] BERLIN SW. 61, Glitschinerstr. 14.
 Nachsichtung v. Patenten, Gebrauchsmustern
 und Warenzeichen im In- u. Auslande.
 Anskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
 Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
 Booksellers and Publishers for Natural History
 and Exact Sciences.

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer
 Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

— Preis 2 Mark. —

Allgemeiner Deutscher Versicherungs-Verein in Stuttgart

Auf Gegenseitigkeit.

Gegründet 1875.

Unter Garantie der Stuttgarter Mit- und Rückversicherungs-Aktiengesellschaft.

Kapitalanlage über 50 Millionen Mark.

Haftpflicht-Versicherung für Chemiker und chemische Fabriken.

Empfehlungsverträge mit Innungen, Verbänden, Vereinen u. Handwerkskammern.

Gesamtversicherungssumme über 700 000 Versicherungen. Monatlicher Zugang ca. 6000 Mitglieder.

== Prospekte, Versicherungsbedingungen, Antragsformulare, sowie jede weitere Auskunft bereitwillig und kostenfrei. == [201]

Unfall-Versicherung.

Vertreter aus allen Ständen überall gesucht. Bezugnahme auf dieses Blatt erwünscht.

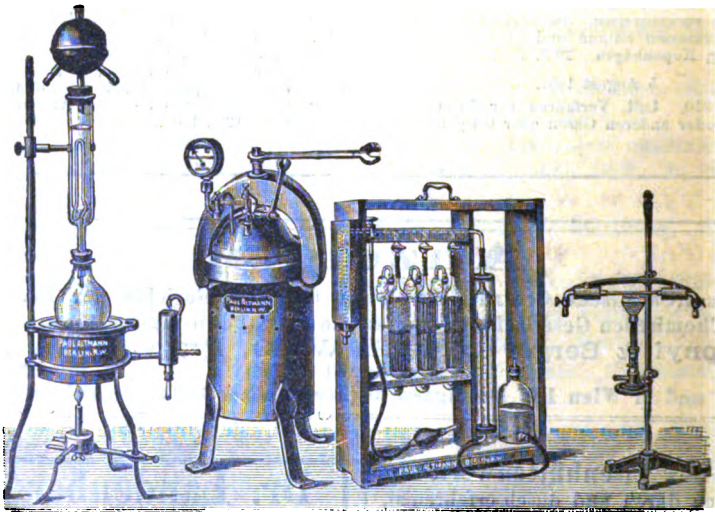
Lebens-Versicherung.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläseret.



[150]

== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Akzept-Austausch sucht größere chem. Fabrik vorübergeh. mit chem. Industrie, Leimfabr. u. -handlungen, Drogerien, Farbenbranche etc. Off. unter L. P. 8447 an Rudolf Mosse, Leipzig, erbeten. [202]

Gr. Posten Müllereien billig abzug. Zentrifugal- und Rundsichter, Zylinder, Aspirateure, Elevatoren, einf. u. Dopp.-Schnecken-Mahlgänge m. französ. u. Kunststeinen, Reinigungsm. v. Kapler u. Holzhausen, Trieurs, Griesputzmasch., 1 Druckschlauchfilter m. 168 Schläuchen. Wilh. Höntsch, Dresden-A., Freiburgerstr. 30. [196]



Braunstein bis 98%, Flußspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke, Arnstadt i. Th. [184]



Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEÜSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rohloff (C.) und Shinjo, Grenze zwischen festem u. flüssigem Zustand bei Gelatinelagg. 569.
Rosenstiel (A.), Hydrolyse der Salze 569.
Zemplén (G.), Beobachtung von Wechselströmen mit Salteninstrumenten 569.
Garrett (A. E.), Erzeugung von elektr. Leitvermögen durch Erhitzen von Salzen 569.
Foerster (F.), Nickelsuperoxydelektroden 570.
Bruni (G.) u. Vanzetti (B. L.), Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte 571.
Berndt (G.), Einfluß des Magnetfeldes auf den Widerstand von Elektrolyten 571.
Travers (M. W.), Absorption von W. durch Baumwolle und Wolle 571.
Porter (A. W.), Isopestische Temperaturen der gesättigten Dämpfe verschiedener Stoffe 571.
Fredenhagen (C.), Reine Temperaturstrahlung und Anwend. des Kirchhoffschen Gesetzes 572.
More (L. T.), Ermüdung von Metallen bei Einw. von Röntgenstrahlung 572.

Hallwachs (W.), Lichtelektr. Ermüdung 573.
Meyer (E.), Absorption der α -Strahlen in Metallen 573.
Bucherer (A. H.), Messungen an Becquerelstrahlen 573.
Moulin (M.), Sekundäre Kathodenstrahlung v. Metallen unter dem Einfluß v. α -Strahlen 574.
Marbe (K.), Elektrisch erzeugte Flammenbewegungen 574.
Becquerel (J.), Veränderungen der Lage der Absorptionsbanden von Krystallen mit Änderung der Temperatur 574.
Cajal (S. R.), Struktur der Lippmannschen Photochromien 574.
Pagliani (St.), Best. der thermischen Ausbeute eines Heizapparates 575.

Anorganische Chemie.

Oechsner de Coninck und Raynaud, Selen 575.
Lebeau (P.), Einw. von Fluor auf Se in Ggw. von Glas 575.

Levi (M. G.) und Ageno (F.), Elektrolyt. Oxydat. in Ggw. von Fluorionen 575.
 Stock (A.) und Wrede (F.), Bildungswärme des P_2N_5 575.
 Baud (E.) u. Astruc (A.), Arsensäure und Methylarsinsäure 576.
 Lami (P.), Löslichkeit eines Gemisches von KBr u. KJ 576.
 Couchet (Ch.) u. Chauffat (W.), Elektrolyse von aufgelöstem Natriumnitrat durch Wechselstrom bei 47 Perioden 577.
 de Forcrand (R.), Darst. von wasserfreiem Lithiumoxyd 577. — Darst. von wasserfreiem Lithiumoxyd und dessen Lösungswärme 577.
 Sommerfeldt (E.), Isomorphie des Calciumsulfats mit Baryt und Cölestin 577.
 Houdard (M.), Löslichkeit von Tonerde in Aluminiumsulfid und von Magnesia in Magnesiumsulfid 578.
 Hinrichs (G. D.), At.-Gew. des Mangans 578.
 Bellucci (I.) und Dominici (F.), Kobaltkaliumkobaltit 578.
 Castoro (N.), Darst. kolloidalen Silbers 578.
 Manchot (W.) und Kampschulte (W.), Einw. von Ozon auf metall. Ag u. Hg 578.
 Gaudechon (H.), Ammoniummercuribase 579.
 Gain (G.), Verbb. der Hypovanadinsäure mit Sauerstoffsäuren 580.
 Vigouroux (E.), Nickel-Zinn-Legierungen 580.

Organische Chemie.

Mohr (E.), Welche Substanzen enthalten eine leicht lösliche einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung? 580.
 Swarts (F.), Chlorierung des diffuorierten Äthylalkohols 581.
 Herz (W.) u. Mylius (B.), Geschwindigkeit der Addition von Jod an Äthylalkohol 582.
 Gutmann (A.), Einw. von Natriumarsenit auf Natriumäthylthiosulfat 583.
 Henry (L.), Essigsäureester 584.
 Schäfer (G.), Milchsäurefabrikation 585.
 Tamburello (A.) u. Carapelle (E.), Lacton der Triacetsäure 585.
 Pellizzari (G.) und Roncagliolo (F.), Einw. von Bromcyan auf Hydrazin 585.
 Levene (P. A.), Adeninpicrolonat 587.
 Mascarelli (L.) u. Martinelli (M.), Krysokopisches Verhalten der in Ameisensäure gelösten Jododerivv. 587.
 Cain (J. C.), Walker und Beveridge (H. H.), Konst. der Diazoverbindungen 587.
 Grandmougin (E.) und Freimann (H.), Phenol-2,4,6-trisazobenzol 588.
 Delange (R.), Ätherfunktion der Diphenole $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \end{smallmatrix} CCl_3$ 589.
 Bamberger (E.) und Rudolf (L.), Einw. von Hydroxylamin auf 2,4-Dimethylchinol und seine Äther 589.
 Bamberger (E.) u. Reber (E.), Einw. von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol 592.
 Ciamician (G.) und Silber (P.), Chem. Lichtwirkungen 593.

Ciassa (R.), Einw. des Lichtes auf Oxime 593.
 Fromm (E.) und Schmoldt (Ph.), Thio-benzoesäuren 593.
 Tiffeneau und Daufresne, Anetholglykol; Umwandlung in Anisylacetone 594.
 Moureu (Ch.) u. Lasennec (I.), Einw. von Hydroxylamin auf die Acetylnitrile, -amide und -ester auf die korrespondierenden β -Ketosäureverbindungen 595.
 Mascarelli (L.), Cyclohexan als Kryoskop. Lösungsmittel 595.
 Semmler (F. W.), Dihydroterpinen = Carvomenthen; Pileöl; Anlagerung von Halogenwasserstoff etc. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme; Derivv. des Sabinens und Konstitution des Terpinens 596.
 Kondakow (J.) u. Schindelmeyer (J.), Bornyl- und Fenchylderivv. 599.
 Kondakow (J.), Isofenchylalkohol u. Derivv. 599.
 Homer (A.), Einwirkung von $AlCl_3$ auf Naphtalin 600.
 Perkin jun. (W. H.) u. Robinson (R.), Synthese von Derivv. des Hydrindens, welche mit Brasilin und Hämatoxylin nahe verwandt sind 601.
 Marchlewski (L.), Chemische Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs 605.
 Feist (K.), Columbin 605.
 Michaelis (A.), Rademacher (O.) und Schmiedekampf (E.), Pyrine des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons 605.
 Michaelis (A.) u. Hillmann (O.), Methyl-anilinoluidine 609.
 Michaelis (A.) und Klopstock (H.), 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-alkylaminopyrazole; 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol 610.
 Oddo (B.), Verbindungen der gemischten Organomagnesiumverbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen 612. — Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen; Konstitution der gemischten Organomagnesiumverbb. 612.
 Simon (L. J.) u. Mauguin (Ch.), Synthese der Chinolinderivv. (Reaktion von Döbner) 612.
 Padua (M.) u. Fabris (U.), Katalyt. Einw. der fein verteilten Metalle auf die N-haltigen Verbb. 612.
 Levene (P. A.) u. Alsberg (C. L.), Hydrolyse der Proteine mittels verd. Schwefelsäure 613.
 Levene (P. A.) und Boniller (C. A.), Tryptophangruppe im Proteinmolekül 613.
 Levene (P. A.) u. Beatty (W. A.), Tryptische Verdauung des Eialbumins 613. — Analyse der Spaltungsprodukte des Eialbumins 613.
 Fuld (E.), Molkenalbumose 614.
 Physiologische Chemie.
 Fernbach (A.) u. Wolff (J.), Versüßung der l. Stärke durch Gerstextrakt 614.

Osborne (Th. B.) u. Harris (I. F.), Eiweißkörper der Erbse 614.
 Osborne (Th. B.) u. Clapp (S. H.) Hydrolyse des Legumins der Erbse 615.
 Bertrand (G.) u. Muttermilk, Tyrosinase in Weizenkleie 615.
 Nathansohn (A.), Bedingungen der Kohlen-säureassimilation in natürlichen Gewässern, besonders im Meere 615.
 Thatcher (B. W.) und Watkins (H. B.) Einfluß der Beschattung auf das Weizenkorn 616.
 Bigelow (W. D.) und Gore (H. C.), Reifen von Orangen 617.
 Mayer (P.), Blutjecorin und physik.-chem. Verhalten des Zuckers im Blut 617.
 Muir (R.) und Martin (W. B. M.), Verbindende Eigenschaften des Opsonins, eines Immunserums 618.
 Pineussohn (L.), Gefrierpunktniedrigung des Pankreassaftes 618.
 Jacoby (M.), Fermente u. Antifermente 618.
 Jones (W.) u. Austrian (C. B.), Nuclein-fermente des Embryos 619.
 Rosenblatt (H.), Wirkung des Kochsalzes und des NaHCO_3 auf die Magensaftsekretion 619.
 Oppenheimer (C.), Anteilnahme elementaren N am Stoffwechsel der Tiere 619.
 Levene (P. A.), Diuretische Wirkung des Thymins 619.
 Hébert (A.) und Heim (F.), Giftigkeit des AsH_3 619. — Best. von Spuren von AsH_3 in der Luft 619.
 Michaelis (L.), Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen 620.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Caldwell (R. J.) und Courtauld (S. L.), Amygdalase der Hefe 620.
 Armstrong (H. E.) u. Armstrong (E. F.), Natur der Enzyme 620.
 Purvis (J. E.) u. Warwick (G. R.), Einfl. der Spektralfarben auf Sporenbildung der Saccharomyceten 621.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rühle (H.), Nahrungsmittelchemie 621.
 Siegfeld (M.), Unters. über die Fettsäuren der Butter 621.
 Hartwich (C.), Linsische Bohnen 622.
 Busse (W.), Giftige Mohnbohne 623.
 Schellmann (W.), Bananemehl 623.
 Salomone (G.), Konservierung von Früchten mit Formaldehyd 623.

Agrikulturchemie.

Murmann (E.), Salpeterbildung im Boden 624.
 Van Schermebeck (A. J.), Humussäuren 624.
 Van Dam (W.), Manganverbb. als Düngemittel 624.
 Amberger (C.), Einfluß der Fütterung auf die Zus. des Butterfettes 624.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wyroubow (G.), Optische Eigenschaften isomorpher Mischungen 625.
 Wallerant (F.), Polymorphe Umwandlungen isomorpher Gemische von drei Körpern 625.
 Johnsen (A.), Tschermaks Zwillingstheorie und das Gesetz der Glimmerzwillinge 625.
 Hezner (L.), Zur topischen Zahl 626.
 Mingaye (J. C. H.), Ggw. von Vanadium in Gesteinen und Mineralien 626.
 Bütschli (O.), Gaylussit und ein zweites Doppelsalz von Calcium- und Natriumcarbonat 626.
 Lacroix (A.), Mineral aus den heißen Fumarolen der Vesuveruption 627.
 Gaubert (P.), Brechungsindices einiger Mineralien 627.
 Wahl (W.), Enstatitaugite 627.
 Tschirwinski (P.), Krokydolith 628.
 Mügge (O.), Radioaktivität als Ursache der pleochroitischen Höfe des Cordierits 628.
 Stutzer (O.), Stammbaum der Erzlagerstätten 628. — Anorgan. Graphitvorkommen in Lappland 628.
 Mingaye (J. C. H.), Monazitvork. 628.
 Bardet (G.), Einschlüsse von Quarzkrystallen, Rutil und Eisenspat in einem Quarz 629.
 de Romeu (A.), Paläozoische, nicht granitische Ganggesteine der Pyrenäen 629.
 Bain (H. F.), Sedimentische und igneogene-tische Erze 629.
 Ebler (E.), Radioaktivität der Maxquelle in Bad Dürkheim 629.
 Zambonini (F.), Radioaktivität des Cotum-nits vom Vesuv 630.
 Jimbo (K.), Japanische Meteoriten 630.
 Farrington (O. C.), Rodeometeorit 630. — Shelburne- und South Bend-Meteorit 631.
 Cohen (E.), Meteorstein 631.

Analytische Chemie.

Kürth (A.), Härteuntersuchung 631.
 Malherbe (P.), Best. der CO_2 in Carbonaten 631.
 Pozzi-Escot (M. E.), Abänderung des Ureometers von Regnard 632.
 Wendler, Präzisions-Plan-Butyrometer 632.
 Benedict (F. G.) und Fletcher (F. P.), Verbrennungsgeschwindigkeit und der in einer Calorimeterbombe entwickelte Druck 632.
 von Sigmond (A.), Chem. Bodenanalyse 633.
 Tunmann, Nachweis von J in Laminaria 633.
 Brunck (O.), Metallanalyse 633.
 Baubigny (H.), Nachweis von Ca 633.
 Truchet (P.), Calcination des BaSO_4 634.
 Gallo (G.), Analyse von Eisenprodukten mit hohem Chromgehalt 634.
 Bongiovanni (C.), Rk. zwischen Eisenchlorid und Rhodankalium 634.
 Hubert (A.), Best. des Mn in Wein 634.
 Brunck (O.), Best. des N 635.
 Borelli (V.), Elektrolyt. Best. von Hg 635.
 Puschin (N.) u. Trechcinski (R.), Trennung des Zinns von Nickel und Kobalt und des

Kupfers von Antimon durch Elektrolyse 636.

Beneschovsky (Ad.), Analyse des weinsäuren Kalks und der Methode Salzsäure-Goldenberg 636.

Borelli (V.), Best. der Cyangruppe in wenig dissoziierten Salzen 636.

Gregor (G.), Harnsäurebest. 636.

Repiton (F.), Nachw. des Phenacetins, Aspirins und Salophens 637.

Bucherer (H. Th.), Best. von Amino- und Hydroxylverb. der Benzol- und Naphthalinreihe 637.

Hersfeld (A.), Zuckerbest. in der Rübe 638.
— Bestimmung von Capillärviskosität in zuckerhaltigen Produkten 639.

Grandmougin (E.), Farbenrk. der Lignocellulosen 639.

Grimmer, Farbenrk. zwischen Elweißkörpern und Kohlehydraten 639.

Berberich (F. M.) und Burr (A.), Vergleichsversuche nach den neueren Rösse-Gottlieb-Verfahren 640.

Klein (J.) u. Kröner, Nachweis von Butterverfälschungen durch Beimengung von Cocosfett zur Naturbutter 640.

Florence, Untersuchung von Blut im Urin; die roten Urine 641.

Nierenstein (M.) und Webster (T. A.), Best. von Catéchingerbitterstoffen im Sumach 642.

Procter (H. R.) und McCandlish (D.), Analyse der Elnbadchrombrühen 642.

Cormimboeuf (H.), Nachw. photographischer Entwickler 643.

Technische Chemie.

Lunge (G.) und Berl (E.), Erklärung des Bleikammerprozesses 644.

Neumann (B.), Metallurgie und Hüttenkunde 644.

Hancock (E. L.), Erholung von Nickel- u. Kohlestahl von der Überbelastung 644.

Hofmann (H. O.), Reynolds (R. P.) und Wells (A. E.), Savelsberg'sche Bleiverhüttungsmethode 644.

Doeltz (F. O.) und Graumann (C. A.), Kupferbessemerreaktionen 644.

von Hyross (J.), Gewinnung des Diffusionsaßtes mittels Pressen 645.

Pellet (L.), Wie variieren Brix und wirkliche Reinheit von Produkten mit gleicher, scheinbarer Reinheit mit Rücksicht auf das organische Verhältnis? 645.

Mohr (O.), Gärungsgewerbe 645.

Marx (E.), Oxygon 645.

Lach (B.), Helle Fettsäuren 645.

Wahl (A.), Farbstoffe 645.

Schwalbe (C.), Farbstoffe 645.

Beyer (E.), Gifffreie Tinte 645.

Granger (A.), Photographie 645.

Kopecky (F. K.), Chemische Kontrolle des Weichprozesses von Häuten und Fellen, die zur Gerbung gelangen sollen.

Patente.

Weiss (L.), Darst. von Briketts aus stückigen oder pulverigen Stoffen 646*.

Benk (J.), Leicht entzündliches Heizmittel aus Metall und Sauerstoff- oder Schwefelträgern mit regelbarer Brenndauer 646*.

Buss (J.) und Fohr (C.), Brikettierung von Kohle, Torf, Moorerde mittels überhitzten Dampfes und Naphthalinsatzes 647*.

Fischer (J.), Kontinuierl. Dest. von Gemischen von Fl. verschiedenen Siedepunktes 647*.

Emmerich (K.), Reinigen von Gasen, insbesondere Hochofengasen zum Betreiben von Motoren 647*.

Townsend (C. P.), Elektrolyse von Salzlsg. in Apparaten mit durchlässiger Diaphragmenkathode 647*.

Petersson (A. J.), Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbogen 648*.

Rambaldini (G.), Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter, und nur durch eine dritte Fl. stromleitend verbundener Fl. 648*.

Weichert (E.), Vorrichtung zur Elektrolyse 649*.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Behandlung von O-haltigen Gasgemischen mit dem elektr. Flammenbogen 649*.

Petersson (A. J.) und Aktieselskabet det Norske Kvalstofkompagni, App. zur Ausführung chemischer Rkk. in Gasen mittels elektrischer Lichtbögen 650*.

de Hemptinne (A.), App. zur chem. Behandlung von Fl. mit Gasen unter elektr. Glümladungen 650*.

Chemische Fabrik Phönix, Rohleder & Co., Gewinnung von S aus solchen enthaltenden Lsgg. 651*.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Erzeugung eines O-reichen O-N-Gemisches und eines O-armen N-O-Gemisches aus atmosphär. Luft 651*.

Cellarius (R.), Befreien der Kammergase der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter H_2SO_4 651*.

Serpek (O.), Darst. v. Al-N-Verbb. 651*.

Fahrner (A.), Schwefelofen mit Druckluftbetrieb 652*.

Compagnie Française de l'acétylène dissous, Darst. von O durch Erhitzen v. Chlorat 652*.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Reinigung von Arsenchlorverbb. etc. enthaltenden Gasen, insbesondere Salzsäuregasen 652*.

Société Française la Norgine, Extraktion in Freiheit gesättigtem J aus Laugen 653*.

Hegeler (H.) u. Heinz (N. L.), Darst. von H_2SO_4 nach dem Bleikammerverf. 653*.

Brünler (O. H. U.) und Kettler (G. H.), App. zur Gewinnung von HNO_3 durch Verbrennung eines aus N, O u. Brennstoff bestehenden Gemisches 653*.

Stilllich (O.), Darst. von Sulfocessigsäure und ihrer Salze 654*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Benzoylaminoacetobrensteochinäthern 654*. — Darst. einer Acetylverb. der Cellulose 654*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Aldehyden 655*.

Knoll & Co., Darst. von α -Bromisovalerianylharbstoff 655*.

Merck (E.), Darst. von Pyrimidinderivaten 655*.

Chisolm (W. B.), Darst. eines S-haltigen Phosphatdüngemittels 656*.

Wiess (J.), Überführung von erdigen, pulverigen und feinkörnigen Erzen etc. in eine zur Verhüttung brauchbare Form 656*.

Elektrostahl-Gesellschaft, Elektrometallurg. Darst. von Eisen u. Stahl 656*.

Picaud (H. J. B.), Darst. von Stahl in der Bessemerbirne oder im Talbotofen 656*.

Churchward (J.), Härtung von Stahl, der Cr, Ni u. Mn in geringen Mengen enthält 656*.

Namearegister.

Agno, F. 575.
Aktieselakabet det
Norske Kvaestof-
kompagni 650.

Alaberg, C. L. 613.

Amberger, C. 624.

Armstrong, E. F. 620.

Armstrong, H. E. 620.

Astruc, A. 576.

Austrian, C. R. 619.

Badische Anilin- und
Soda-Fabrik 655.

Bain, H. F. 629.

Bamberger, E. 589.

592.

Bardet, G. 629.

Baubigny, H. 633.

Baud, E. 576.

Beatty, W. A. 613.

Becquerel, J. 574.

Bellucci, I. 578.

Benedict, F. G. 632.

Beneschovaky, A. 636.

Benk, J. 646.

Berberich, F. M. 640.

Berl, E. 644.

Berndt, G. 571.

Bertrand, G. 615.

Beveridge, H. H. 588.

Beyer, E. 645.

Bigelow, W. D. 617.

Bongiovanni, C. 634.

Borelli, V. 635. 636.

Brünler, O. H. U. 653.

Brunck, O. 633. 635.

Bruni, G. 571.

Bucherer, A. H. 573.

Bucherer, H. Th. 637.

Bütschli, O. 626.

Burr, A. 640.

Buss, J. 647.

Busse, W. 623.

Cain, J. C. 587.

Cajal, S. R. 574.

Caldwell, R. J. 620.

Carapelle, E. 585.

Castoro, N. 578.

Cellarius, R. 651.

Chaufat, W. 577.

Chem. Fabrik Phönix,

Rohleder & Co. 651.

Chisolm, W. B. 656.

Churchward, J. 656.

Ciamician, G. 593.

Ciusa, R. 593.

Clapp, S. H. 615.

Cohen, E. 631.

Compagnie Française

del'acétylène dissous

652.

Cormimboeuf, H. 643.

Couchet, Ch. 577.

Courtauld, S. L. 620.

Daufresne 594.

Delange, R. 589.

Doeltz, F. O. 644.

Dominici, F. 578.

Ebler, E. 629.

Elektrostahl-Gesellschaft.

656.

Emmrich, K. 647.

Fabris, U. 612.

Fahrner, A. 652.

Farbenfabriken vorm.

Friedr. Bayer & Co.

654.

Farrington, O. C. 631.

Feist, K. 605.

Fernbach, A. 614.

Fischer, J. 647.

Fletcher, F. P. 632.

Florence 641.

Foerster, F. 570.

Fohr, C. 647.

de Fororand, R. 577.

Fredenhagen, C. 572.

Freimann, H. 588.

Fromm, E. 593.

Fuld, E. 614.

Gahrts, G. 639.

Galu, G. 580.

Gallo, G. 634.

Garrett, A. E. 569.

Gaubert, P. 627.

Gaudechon, H. 579.

Gore, H. C. 617.

Grandmougin, E. 588.

639.

Granger, A. 645.

Graumann, C. A. 644.

Gregor, G. 636.

Grimmer 639.

Gutmann, A. 583.

Hallwachs, W. 573.

Hampschulte, W. 578.

Hancock, E. L. 644.

Harris, I. F. 614.

Hartwich, C. 622.

Hébert, A. 619.

Hegeler, H. 653.

Heim, F. 619.

Heinz, N. L. 653.

de Hemptinne, A. 650.

Henry, L. 584.

Herz, W. 582.

Herzfeld, A. 638. 639.

Hezner, L. 628.

Hillmann, O. 609.

Hinrichs, G. D. 578.

Hofmann, H. O. 644.

Homer, A. 600.

Houdard, M. 578.

Hubert, A. 634.

von Hyros, J. 645.

Jacoby, M. 618.

Jimbo, K. 630.

Johnsen, A. 625.

Jones, W. 619.

Kampschulte, W. 578.

Kettler, G. H. 653.

Klein, J. 640.

Klopstock, H. 610.

Knoll & Co. 655.

Kondakow, J. 599.

Kopecky, F. K. 645.

Kröner 641.

Kürth, A. 631.

Lach, P. 645.

Lacroix, A. 627.

Lami, P. 576.

Lazennec, I. 595.

Lebeau, P. 575.

Leisath 596.

Levene, P. A. 587. 613.

619.

Levi, M. G. 575.

Lunge, G. 644.

Mc Candlish, D. 642.

Malherbe, P. 631.

Manchot, W. 578.

Marbe, K. 574.

Marchlewski, L. 605.

Martin, W. B. M. 618.

Martinelli, M. 587.

Marx, E. 645.

Mascarelli, L. 587. 595.

Mauguin, Ch. 612.

Mayer, P. 617.

Merck, E. 655.

Meyer, E. 573.

Michaelis, A. 605. 609.

610.

Michaelis, L. 620.

Mingaye, J. C. H. 626.

628.

Mohr, E. 580.

Mohr, O. 645.

More, L. T. 572.

Moulin, M. 574.

Mouren, Ch. 595.

Mügge, O. 628.

Muir, R. 618.

Murmann, E. 624.

Muttermilch 615.

Mylius, B. 582.

Nathansohn, A. 615.

Neumann, B. 644.

Nierenstein, M. 642.

Oddo, B. 612.

Oechsner de Coninck

575.

Oppenheimer, C. 619.

Osborne, Th. B. 614.

615.

Padoa, M. 612.

- Pagllani, St. 575.
 Pellet, L. 645.
 Pellizzari, G. 585.
 Perkin jun., W. H. 601.
 Petersson, A. J. 648. 650.
 Picaud, H. J. B. 656.
 Pincussohn, L. 618.
 Porter, A. W. 571.
 Pozzi-Escot, M. E. 632.
 Procter, H. R. 642.
 Purvis, J. E. 621.
 Puschin, N. 636.
 Rademacher, O. 605.
 Rambaldini, G. 648.
 Raynaud 575.
 Reber, E. 592.
 Repiton, F. 637.
 Reynolds, R. P. 644.
 Robinson, R. 601.
 Rohloff, C. 569.
 de Romeu, A. 629.
 Roncagliolo, F. 585.
 Rosenstiehl, A. 569.
 Rouiller, C. A. 613.
 Rozenblat, H. 619.
 Rudolf, L. 589.
 Rühle, H. 621.
 Salomone, G. 623.
 Salpetersäure - Industrie-Gesellsch. 649. 651.
 Schäfer, G. 585.
 Schellmann, W. 623.
 Schindelmeyer, J. 599.
 Schmiedekampf, E. 605.
 Schmoldt, Ph. 593.
 Schwalbe, C. 645.
 Semmler, F. W. 596.
 Serpek, O. 651.
 Shinjo 569.
 Siegfeld, M. 621.
 von 'Sigmond, A. 533.
 Silber, P. 593.
 Simon, L. J. 612.
 Société Française la Norgine 653.
 Sommerfeldt, E. 577.
 Stilling, O. 654.
 Stock, A. 575.
 Stutzer, O. 628.
 Swarts, F. 581.
 Tamburello, A. 585.
 Thatcher, R. W. 616.
 Tiffeneau 594.
 Townsend, C. P. 647.
 Travers, M. W. 571.
 Trechcinski, R. 636.
 Truchot, P. 634.
 Tschirwinski, P. 628.
 Tunmann 633.
 Van Dam, W. 624.
 Van Schermbach, A. J. 624.
 Vanzetti, B. L. 571.
 Verein chem. Fabriken in Mannheim 652.
 Vigouroux, E. 580.
 Wahl, A. 645.
 Wahl, W. 627.
 Walker 588.
 Wallerant, F. 625.
 Warwick, G. R. 631.
 Watkins, H. R. 616.
 Webster, T. A. 642.
 Weichert, E. 649.
 Weiss, L. 646.
 Wells, A. E. 644.
 Wendler 632.
 Wiess, J. 656.
 Wolff, J. 614.
 Wrede, F. 575.
 Wyrubow, G. 625.
 Zambonini, F. 630.
 Zemplén, G. 569.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8. August 1907.

- 12o. F. 22900. Thiolindigowells, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 22/9. 1906.
 18g. F. 23612. Dampferzeuger aus Platten, welche aus einer Metallmasse mit eingebetteter Rohrschlange bestehen. Dr. Hans Friedenthal, Nicolaesee b. Wannsee. 28/11. 1906.
 17c. C. 14564. Kühlen, Verfahren zum — mittels flüssiger Luft. „Certaur“, Chemisch-technische Fabrik, Berlin, und Paulus Heylandt, Erfurt. 26/4. 1906.
 17g. H. 88526. Gase, Verdünnungs- u. Trennungsapparat für — von niederem Siedepunkt. Gotthold Hildebrandt, Berlin. 15/8. 1906.
 21b. N. 8680. Sammler, Verfahren zur Erhöhung der Kapazität von Kitt-Elektroden für elektrische — mit alkalischem Elektrolyten. Nya Akkumulator - Aktiebolaget Jungner, Stockholm. 5/10. 1906.
 22a. A. 18787. Wollfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung gelber —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 20/11. 2906.
 22a. A. 18799. Disazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung gelber — aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/11. 1906.
 22a. B. 45382. Farbstoff der Pyrazolonreihe, Verfahren zur Darstellung eines gelben —. Basler Chemische Fabrik, Basel. 2/2. 1907.
 40a. P. 17871. Iridium, Verfahren zur Herstellung von zusammenhängenden, dünnen Schichten von metallischem —. Herschel Clifford Parker, New-York, City. 20/11. 1905.
 421. F. 18448. Butter, Verfahren zum Bestimmen der Verfeischung von —. Leonhard Pink, Berlin. 27/8. 1906.
 58k. S. 21468. Obstsafts, Verfahren zum Klären

Klasse:

frischer, unvergorener — unter gleichzeitiger Konservierung. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin. 7/8. 1906.

891. E. 11433. Traubenzucker, Verfahren zur Herstellung von — oder Äthylalkohol aus celluloselhaltigen Stoffen. Gösta Ekstrom, Limhamn, Schweden. 16/1. 1906.

12. August 1907.

- 6b. H. 89800. Bierwürze, Verfahren zur Bereitung von — aus Maltz in ununterbrochenem Betriebe unter Verwendung von Messer tragenden Rührarmen; Zus. s. Pat. 171170. Albert Hellwig, Belchatow, Kr. Petrikau, Rußl. 28/1. 1907.
 12o. B. 42946. Campher, Verfahren zur Darstellung von — aus Isoborneol durch Oxydation mit Permanganaten in saurer Lösung. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/4. 1906.
 12q. F. 22564. Azoxy- und Azoverbindungen der Benzolreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24/11. 1906.
 22e. B. 44324. Küpenfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung blauer bis roter —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/10. 1906.
 76d. P. 16334. Leuchtsätze, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. s. Pat. 138690. Geka Werke, Offenbach a. M., Dr. G. Krebs, Offenbach a. M. 25/7. 1904.
 80b. Sch. 23908. Kalksilicate, Verfahren, die Bindkraft basischer —, wie Portlandzement, Hochofenschlacke u. dgl., durch Zusatz gemahlener hochkieselsäurehaltiger Stoffe und nachfolgende Härtung der Formlinge mittels gespannten Wasserdampfes zu erhöhen. Dr. W. Schumacher, Osnabrück. 2/6. 1906.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 8.

21. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Rohloff u. Shinjo, *Über die Grenze zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand bei Gelatinelösungen.* Es soll geprüft werden, ob sich eine Verdünnung der Gelatinelsg. auffinden läßt, bei der die Verschiebungselastizität verschwindet, und wie die Verschiebungselastizität bei wachsender Konzentration zunimmt. Die Lsg. erfüllt den Hohlraum zwischen zwei konzentrischen Kugeln, von denen die äußere fest, die innere mittels einer bifilaren Aufhängung drehbar ist. Es werden nur kleine Deformationen benutzt. Bei etwa 0,18% Gelatine scheint jene Grenze zu sein, unterhalb welcher bei ca. 8° ein Erstarren der Fl. nicht mehr erfolgt. Lsgg., welche konzentrierter sind, zeigen eine merkliche Verschiebungselastizität, obwohl sie sich sonst wie normale Fl. verhalten und z. B. keine merkliche Zähigkeit aufweisen. „Die Beziehungen zu den sogenannten fl. Krystallen liegen auf der Hand.“ (Physikal. Ztschr. 8. 442–46. 1/7. [Mai.] Göttingen. Phys. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Rosenstiehl, *Hydrolyse der Salze.* Im Anschluß an seine früheren Publikationen über den Unterschied zwischen Salzen und Estern etc. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 953. 1209; C. 96. II. 487) zählt Vf. die (bekannten) Verf. auf, durch welche die eingetretene Hydrolyse eines Salzes erkannt werden kann und schließt wie folgt. Diejenigen Körper, welche durch Einw. einer Säure auf einen Alkohol oder eine Base unter Austritt von 1 Mol. W. entstehen, erleiden in Lsg. früher oder später die umgekehrte Rk. Ein Teil des Lösungsmittels wirkt im chemischen Sinne mit, der andere Teil dient als Verdünnungsmittel. Das Mol. spaltet sich u. diese Spaltung, welche eine rein chemische Erscheinung ist, macht für die Ester und Salze die Hypothese der Ionisation unnötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1284–85. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

Gyöző Zemlén, *Über die Beobachtung von Wechselströmen mit Saiteninstrumenten.* Ein kleines Saitengalvanometer EDELMANNscher Konstruktion erlaubt bei geeigneter Beleuchtung gute Beobachtungen der unter dem Einfluß des Wechselstroms schwingenden Saite. Die Amplituden sind der Stromstärke genau proportional, doch muß die Saite für verschiedene Periodenzahlen geeicht werden. Als Nullinstrument ist das Saitengalvanometer ebenso gut wie ein Telephon zu verwenden. (Physikal. Ztschr. 8. 438–39. 1/7. [Mai.] Budapest.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. E. Garrett, *Die Erzeugung von elektrischem Leitvermögen durch Erhitzen von Salzen.* (Vergl. Philos. Magazine [6] 8. 437; C. 1904. II. 1186.) In der ersten Abhandlung war mitgeteilt worden, daß die Zinkhalogenide beim Erhitzen bis über 360° das umgebende Gas ionisieren. Dasselbe Phänomen wurde nun beobachtet bei den Chloriden von Fe, Al, NH₄, Mg, Sn, Mn u. Cd, bei den Fluoriden von Ca u. Al, bei Cadmiumjodid und den Nitraten von NH₄, Cd und Co. Bei niedrig schm.

Metallen, wie Sn, Pb, Bi, bei den Chloriden von Ba, Sr, Ca, Cu, Li, K, Sb, bei den Jodiden von K, Pb und Ag, bei KBr, NaF und den Oxyden von Cu, Zn, Sn, Fe, Ca und Mg, den Sulfaten von Zn, Fe, Cu, Mg, den Carbonaten von Zn, Mg, K, Na, NaHCO₃, u. den Nitraten von Pb u. Ba wurde keine erhöhte Leitfähigkeit beim Erhitzen beobachtet. Das benutzte Quadrantelektrometer hatte eine Empfindlichkeit von 50–60 Teilstrichen pro Volt, es ist also möglich, daß die Ionisierung bei den letztgenannten Stoffen zwar vorhanden, aber unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit war. Ist der Effekt positiv, so wird mit wenigen Ausnahmen sowohl positive wie negative Elektrizität entladen, in manchen Fällen jedoch nur die negative.

Die eingehendere Unters. machte es wahrscheinlich, daß die Ursache der Ionisation in einer chemischen Veränderung des Salzes zu suchen ist. Die entstehenden Ionen sind denen ähnlich, die in frisch dargestellten Gasen und bei der Oxydation des Phosphors auftreten. Die Ionen sind groß und wenig beweglich, sie bestehen aus Salz- oder Wassermolekeln, die sich um ein geladenes Zentrum sammeln. Die Ionenbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, u. zwar in manchen Fällen linear mit dieser, doch treten auch plötzliche Richtungsänderungen der entsprechenden Kurven auf. Das Prod. von Beweglichkeit und Druck ist vom Drucke nahezu unabhängig. Ihren großen Massen entsprechend werden die Ionen leicht absorbiert, u. zwar schon von einer Al-Schicht von 0,0008 cm Dicke. Die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur kann in allen untersuchten Fällen

durch eine Gleichung: $J = a\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{b}{T}}$ dargestellt werden, in der a u. b Konstanten sind. (Philos. Magazine [6] 13. 728–47. Juni. CASS Technical Inst. London E. C.)

SACKUR.

F. Foerster, Die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxyd-Sammler. I. Über Nickelsuperoxydelektroden. Ältere Arbeiten über den Edisonakkumulator haben angenommen, daß an der Ni-Elektrode bei der Ladung ein Oxyd gebildet wird, das mehr O enthält, als der Formel Ni₂O₃ zukommt; andererseits hat ZEDNEB (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 809; 12. 463; C. 1906. I 17; II. 583 die B. von Ni₂O₃ nachgewiesen. Nun haben neuerdings BELLUCCI und CLAVARI (Gas. chim. ital. 36. I. 58; C. 1906. I. 1145) auf chemischem Wege ein Superoxyd NiO₂ erhalten, das allerdings freiwillig unter O-Entw. sich zers. Zur weiteren Aufklärung wurden unmittelbar nach beendeter Aufladung das Verhältnis Ni:O in der Anodenmasse bestimmt, dadurch daß diese durch H₂O₂-Lsg. rasch zers. wurde. Stets ergaben sich mehr als 0,5 Atome aktiver O auf 1 Atom Ni (0,56–0,53), es müssen also mindestens 8% der Anodenmasse aus NiO₂ bestehen. Die getrocknete M. dagegen entspricht der Zus. Ni₂O₃·1,32H₂O, die auch bei langem Aufbewahren erhalten bleibt.

In Übereinstimmung mit dem analytischen Befunde steht die Tatsache, daß das Potential einer Ni-Anode nach der Aufladung im stromlosen Zustande nicht konstant bleibt, sondern stetig bis zu einem 0,1 Volt tieferen Endwert sinkt, der dem Potential des Ni₂O₃ entspricht (in 2,8-n. KOH –0,48 Volt gegen H₂). Bei der Entladung von Nickelsuperoxydelektroden fällt daher das Potential zuerst ziemlich rasch, dann — während der Reduktion von Ni₂O₃ — langsam und sinkt plötzlich um etwa 0,55 Volt. Auf dieser 2. Entladungsstufe ist die Kapazität bedeutend gesunken; sie rührt von der Entladung eines Oxyds her, das weniger O enthält als das Ni₂O₃. Bei der Ladung umgekehrt steigt das Potential sehr bald über das Potential des Ni₂O₃, indem aus dem Ni(OH)₂ primär das Superoxyd NiO₂ entsteht. Dieses hohe Potential ist nicht von merklicher O₂-Entw. begleitet. Die Ladung von Ni(OH)₂ ist also nicht die unmittelbare Umkehrung der Entladung von Ni₂O₃.

(Ztschr. f. Elektrochem. 13. 414—34. 12/7. [10/6.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

G. Bruni und B. L. Vanzetti, *Über die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte.* (Gas. chim. ital. 37. I. 396—408. — C. 1907. I. 604.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Berndt, *Über den Einfluß des Magnetfeldes auf den Widerstand von Elektrolyten.* Bei den Vers. früherer Forscher war die Temperatur nicht genügend konstant. Der Vf. setzt sein Widerstandgefäß in ein Rohr mit siedendem A. senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes (in maximo 3000 Gauß). Der Einfluß des Magnetfeldes ist bei Legg. von NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 und von Brechweinstein kleiner als $\frac{1}{350}\%$, bei Legg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ist die Unsicherheit 10mal so groß, bei Hg ist sie kleiner als $\frac{1}{3500}\%$. Minimale Änderungen bei geschmolzenem Bi dürften durch Thermostrome zu erklären sein. Fil. zeigen also im Magnetfeld keine Widerstandsänderungen. Ni zeigt im Magnetfeld bei Wechsel- u. Gleichstrom bis auf $\frac{1}{350}\%$ den gleichen Widerstand. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 240—42. 30/8. [31/5.*] Cöthen. Phys. Lab. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Morris W. Travers, *Über die Absorption von Wasser durch Baumwolle und Wolle.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 9; C. 1906. II. 655.)

Um die Differenzen aufzuklären, die zwischen den Ergebnissen von TROUTON (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 272; C. 1906. I. 1477) u. den seinigen bestanden, hat der Vf. mit den schon früher benutzten App. die Dampfdruckkurve von feuchter Wolle u. Baumwolle bei 0° wiederholt. Die Ergebnisse, die in der Fig. 11 wiedergegeben sind, bestätigen die früheren Ergebnisse und die bereits damals ausgesprochene Vermutung, daß die *Absorption von Gasen und Dämpfen in festen amorphen Stoffen* als eine feste Lag. aufzufassen sind. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 204—5. 14/5. [7/3.*] Indian Inst. of Science, Bangalore.)

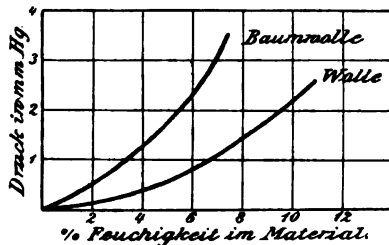


Fig. 11.

Alfred W. Porter, *Über die isopiesticen Temperaturen der gesättigten Dämpfe verschiedener Stoffe.* Sind T_0 und T_1 bzw. T_0' und T_1' Temperaturen, bei denen zwei Stoffe gleichen Dampfdruck besitzen, so gilt nach RAMSAY und YOUNG (1886)

die Gleichung: $\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0'}{T_1'} = c(T_0 - T_0')$. EVERETT hat gezeigt, daß diese Gleichung nur dann richtig sein kann (Philos. Magazine [6] 4. 337. 1902), wenn

in der allgemeinen BANKINESchen Dampfdruckgleichung: $\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}$ der Koeffizient γ zu vernachlässigen ist. Sie gilt jedoch offenbar auch für alle Stoffe, deren Dampfdrucke der Gleichung: $f(p) = A - \frac{B}{T}$ gehorchen, sofern $f(p)$ für diese Stoffe die gleiche Funktion ist. So hat z. B. BERTRAND gezeigt (Treatise of Thermodynamics), daß sich die Dampfdrucke sehr vieler Stoffe durch Gleichungen:

$p^{\frac{1}{n}} = g \left(1 - \frac{a}{T} \right)$ darstellen lassen, wobei $n = 42,855$ und $a = 88,2$ ist. Auch

für diese Stoffe muß demnach die RAMSAY-YOUNGSCHE Formel gelten. (Philos. Magazine [6] 13. 724—26. Juni. Univ. College. London.) SACKUR.

C. Fredenhagen, *Über reine Temperaturstrahlung und die Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes. Zugleich eine Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Reinganum zu meiner Arbeit über die Temperaturstrahlung des Joddampfes.* Nach den Verss. des Vf. (Physikal. Ztschr. 8. 89; C. 1907. I. 1239) ist nur das bei Temperaturhomogenität gefundene kontinuierliche Spektrum das wahre Temperatur-emissionsspektrum des Joddampfes, während das bei Temperaturinhomogenität beobachtete selektive Emissionsspektrum ein Lumineszenz kein Temperaturspektrum darstellt. Dagegen hatte sich REINGANUM (Physikal. Ztschr. 8. 182; C. 1907. I. 1381) gewendet. Der Vf. hat die Strahlung einer nur 3 cm langen Dampfschicht beobachtet, u. zwar von schwacher Rotglut bis 1250°. Von schwacher Rotglut bis gegen 1000° hinauf ist das Absorptionsspektrum des Joddampfes ein deutliches Bandenspektrum, trotzdem hat der Vf. ein kontinuierliches Emissionsspektrum gefunden. Eine Diskussion fremder Versuchsergebnisse stützt die Beobachtungen des Vf.

REINGANUM hat das KIRCHHOFFSCHE Gesetz auf Fälle angewendet, wo die Voraussetzungen des Gesetzes nicht erfüllt sind. Die selektive Absorption des Joddampfes ist keine reine Temperaturabsorption, also darf man das KIRCHHOFFSCHE Gesetz hier nicht anwenden. Denn beim Joddampf ist Fluoreszenz nachgewiesen. Bisher ist noch bei keinem Körper eine selektive Absorption als reine Temperaturabsorption nachgewiesen. Beim Jod scheint das Auftreten von Banden an die Ggw. von nicht dissoziierten Jodmolekülen gebunden zu sein. Die selektive Absorption ist vielleicht von einem Zerfall der Moleküle begleitet, der die Lichtenergie verbraucht. Bei der darauffolgenden Assoziation wird die freiwerdende Energie wahrscheinlich in Gestalt solcher Lichtwellen abgegeben, die bei dem umgekehrten Vorgang absorbiert wurden. Dann müßte, wie auch angenähert gefunden wurde, Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einander resiprok sein. Ein dem Fluoreszenzspektrum analoges müßte man erhalten, wenn man durch äußere Einflüsse, wie Dest. von sehr heißem Dampf in einen kälteren Raum Jodatome zur Wiedervereinigung bringt. Das hat der Vf. in der Tat beobachtet.

Der Vf. spricht den allgemeinen Satz aus: Für eine jede spezielle, durch eine chemische Gleichung ausdrückbare Rk. sind bestimmte Schwingungen charakteristisch, die das reagierende System emittieren oder absorbieren kann, wobei es sich im ersten Falle dem Gleichgewicht nähert, im letzteren von ihm entfernt.

Die Fälle, in denen wahre Temperaturemission oder Absorption vorliegt, stellen Grenzfälle dar, die nur unter ganz besonderen Bedingungen realisierbar sind. Bei den gewöhnlichen spektralanalytischen Untersuchungsmethoden ist das nie der Fall, entgegen BUNSENS und KIRCHHOFFS Ansicht. In sauerstofffreien Flammen erhält man, auch wenn sie heißer sind als Sauerstoffflammen, die bekannten Spektren nicht. Nach neuen Verss. des Vf. emittiert die außerordentlich heiße Fluorwasserstoffflamme weder die D-Linie, noch die grüne Ti-Linie. Es handelt sich also um Reaktionsstrahlungen. Die Tatsache, daß die Flammen diejenigen Linien, welche sie besonders stark emittieren, auch bevorzugt absorbieren, kann man nicht durch das KIRCHHOFFSCHE „Temperaturstrahlungsgesetz“ erklären, sondern nur durch die allgemeinen Resonanzprinzipien. (Physikal. Ztschr. 8. 407 bis 415. 15/6. [3/5] Leipzig. Theor.-Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Louis T. More, *Die Ermüdung von Metallen bei der Einwirkung von Röntgenstrahlung.* Der Vf. hat gefunden, daß die Fähigkeit der Metalle, bei der Einw. von X-Strahlen Sekundärstrahlen auszusenden, mit der Zeit nachläßt. Diese Er-

erscheinung ist der bekannten „photoelektrischen Ermüdung“ analog. Die Verss. des Vfs., deren Einzelheiten nicht kurz wiedergegeben werden können, wurden mit *Eisen, Blei, Nickel, Zink, Kupfer* und *Aluminium* angestellt, in einer Atmosphäre von Luft, Leuchtgas, Wasserstoff und Ozon. Die Sekundärstrahlung hängt von der Zeitdauer der Primärstrahlung, von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls und von der umgebenden Atmosphäre ab. Bei Cu und Al ist die Ermüdung am geringsten, bei Fe und Zn am größten, sie tritt nur an nicht polierten Oberflächen auf. Leuchtgas, das Sulfide an der Oberfläche bilden kann, wirkt nicht viel anders wie Luft, der indifferente Wasserstoff verhindert die Ermüdung, und Ozon begünstigt sie. Obwohl sich die Metalle gegen die Röntgenstrahlen nicht ganz ebenso wie gegen das ultraviolette Licht verhalten, schließt sich der Vf. der von HALLWACHS für die photoelektrische Ermüdung gegebenen Erklärung an, daß eine Änderung des Absorptionsvermögens der dünnen elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche des Metalls die Ermüdung verursacht. (Philos. Magazine [6] 13. 708—21. Juni. [März.] Cavendish-Lab. Cambridge.) SACKUR.

W. Hallwachs, *Über die lichtelektrische Ermüdung*. Cf. Physikal. Ztschr. 7. 766; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 449; C. 1907. I. 605. Weit ausführlicher als die früheren Publikationen; doch haben die Zusätze und Einzelheiten vorwiegend rein physikalisches Interesse. Das zur Unters. kleinster Mengen radioaktiver Substanzen unentbehrliche Elektroskop liefert auf dem Wege über die lichtelektrische Ermüdung ein Mittel zum Studium langsamer Oberflächenänderungen, speziell zur Unters. sich ausbildender geringer Gasbeladungen. Bei der Ausbildung der Kontaktpotentiale spielen vielleicht vom aufgenommenen Gase absorbierte, aus den Substanzen herausdiffundierende Elektronen eine wesentliche Rolle. (Ann. der Physik [4] 23. 459—516. 5/7. [29/5.] Dresden. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edgar Meyer, *Die Absorption der α -Strahlen in Metallen*. Cf. E. MEYER (Physikal. Ztschr. 7. 913; C. 1907. I. 1013) und KUČERA (Physikal. Ztschr. 8. 103; C. 1907. I. 1094). Daß ein Al $\rightarrow$ Sn-Schirm anders wirkt als ein Sn $\rightarrow$ Al-Schirm, ist verschieden erklärt worden (Geschwindigkeitsänderung, Sekundärstrahlung, diffuse Zerstreuung). Nach KUČERA müßte für jedes Metall die äquivalente Luftstrecke von der Entfernung des Metalles vom Präparat unabhängig sein; nach der Anschauung des Vfs. muß eine Abhängigkeit vorhanden sein. Letzteres ist nach den Verss. anderer Forscher und nach denen des Vfs. der Fall. Die Versuchsanordnung wird verbessert (Schutzkondensator und Messung nach der Methode der konstanten Ausschläge). Die $\%ig.$ Absorption von Au und Ag als Funktion der Entfernung von Schirm u. Präparat wird bestimmt, daraus die Wrkg. eines Au- $\rightarrow$ Ag- und eines Ag- $\rightarrow$ Au-Schirmes berechnet und mit der Beobachtung in guter Übereinstimmung gefunden. Bei Au $\rightarrow$ Al und Al $\rightarrow$ Au ist die Übereinstimmung schlechter. Der Vf. hält das Resultat seiner früheren Arbeit aufrecht. Man braucht keine diffuse Zerstreuung der Strahlen in den Metallen anzunehmen. (Physikal. Ztschr. 8. 425—30. 1/7. [Mai.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. H. Bucherer, *Notiz über eine neue experimentelle Anordnung zu Messungen an Becquerelstrahlen*. In einer luftdicht verschlossenen Dose aus Messing befindet sich ein großer Kondensator, dessen Platten 0,25 mm Abstand haben. An die Innenwand der Dose ist der Film gepreßt. Die Dose steht in einem Selenoid. Zwischen die Kondensatorplatten wird ein Körnchen *Radiumfluorid* gebracht, das des größeren prozent. Ra-Gehaltes wegen besonders wirksam ist. Elektronen aller Geschwindigkeiten treffen mit ihren entsprechenden Massen auf den Film und erzeugen eine

Kurve, welche die spezifische Ladung als Funktion der Geschwindigkeit zu bestimmen gestattet. (Physikal. Ztschr. 8. 430. 1/7. [30/5.] Bonn. Phys. Inst.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Marcel Moulin, *Sekundäre Kathodenstrahlung von Metallen unter dem Einfluß von α -Strahlen*. Die α -Strahlen einer Poloniumplatte werden auf Metallplatten geworfen, die an ein Elektrometer angeschlossen sind, und die von diesen erzeugte sekundäre Strahlung untersucht. Aus der Änderung des Elektrometerstromes mit der Ladung der ablenkenden Elektroden schließt Vf., daß diese sekundären Strahlen Kathodenstrahlen von äußerst geringer Geschwindigkeit seien, die unfähig sind, Gase zu ionisieren. Mit Hilfe eines magnetischen Feldes wird e/m für diese Sekundärstrahlen zu ca. 10^7 bestimmt. Weitere genauere Vers. sollen folgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1416—17. [24/10*.] BRILL.

Karl Marbe, *Über elektrisch erzeugte Flammenbewegungen*. Brennt eine Acetylenflamme zwischen zwei horizontalen Elektroden, so macht sie beim Stromschluß einen Ruck zur Kathode, den man als Rußbild auf einem über der Flamme hingleitenden Papierstreifen zeigen kann. Bei Wechselstrom erhält man periodische Volumenänderungen der Flamme, die sich auf dem Papier als Rußringe darstellen. Die Anzahl der Ringe entspricht der Zahl der Stromwechsel. (Physikal. Ztschr. 8. 415—16. 15/6. [1/3.] Frankfurt a. M. Psychol. Inst. d. Akad.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über Veränderungen der Lage der Absorptionsbanden von Krystallen mit Änderung der Temperatur*. Vf. hat gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 420; C. 1907. I. 279), daß die Absorptionsbanden von Krystallen bei tiefen Temperaturen feiner und schärfer werden. Es wird nunmehr gezeigt, daß in den Fällen von *Tysonit* (Ce, La, Di-Fluorid), *Parisit* (Ce, La, Di, Ca-Carbonat) und *Monasit* die Absorptionsbanden durch Abkühlung auf die Temperatur der fl. Luft auch Verschiebungen erleiden, und zwar bis zu $0,3 \mu\mu$. In den obigen Fällen gehören die Absorptionsbanden dem Didym an, und sie werden alle bei starker Abkühlung gegen die kleineren Wellenlängen zu verschoben. Dagegen zeigen die dem Erbium zugehörigen Banden des *Xenotims* bei Abkühlung nur geringe Veränderungen, und der Sinn dieser Verschiebungen ist bei den verschiedenen Banden verschieden.

Es scheint keine regelmäßige Beziehung zwischen diesem Phänomen und dem Zeemaneffekt zu bestehen. Auch scheint Sinn oder Größe der Verschiebungen von der Breite der Banden unabhängig zu sein. Dagegen ist es bemerkenswert, daß analoge Absorptionsbanden von verschiedenen, ein gemeinsames Element enthaltenden Mineralien, vergleichbare und vielleicht sogar identische Verschiebungen erleiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1336—37. [17/6*.] BRILL.

S. R. Cajal, *Die Struktur der Lippmannschen Photochromien*. Bekanntlich beruht die LIPPMANNsche Farbenphotographie auf der Ausbildung stehender Wellen in der lichtempfindlichen Schicht; da nur an den Knotenpunkten Reduktion eintritt, so besteht das Bild aus einer Reihe von dünnen Lamellen, den sogenannten ZENKERSchen Blättchen, welche im reflektierten Licht Interferenz u. dementsprechend Farbenwrkg. hervorrufen. Der Abstand dieser Blättchen ist gleich der halben Wellenlänge des erzeugenden Lichtes und daher sehr klein. Um diese von der Theorie geforderte Struktur näher zu untersuchen, bedient sich der Vf. der in der Histologie üblichen Methode, stellt aus der Gelatineschicht Dünnschnitte her und untersucht diese mit dem Mikroskop. Diese einfache Methode bewährte sich jedoch nur bei den größeren Wellenlängen, da bei den Photographien der kürzeren die mikroskopische Auflösbarkeit nicht ausreichte. Bringt man jedoch die Gelatine-

schicht nach der Entw. durch Behandeln mit W. zur Quellung, so werden die Abstände der Lamellen vergrößert und diese dadurch sichtbar gemacht. Die Ergebnisse der sehr eingehenden Unters. sind im Ref. nicht kurz wiederzugeben. Sie ergeben eine Bestätigung der ZENKER-LIPPMANNschen Theorie. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 213—45. Juli. [26/3.] Madrid.)

SACKUR.

Stefano Pagliani, *Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Ausbeute eines Heisapparates*. Die Formel für die Ausbeute wird aufgestellt, wobei die Verbrennungstemperatur nach BUNTE aus den Volumenproz. CO₂ in den Verbrennungsgasen (v) abgeleitet wird. Ist t die Temperatur der Verbrennungsgase beim Austritt, ϵ der Strahlungskoeffizient, n der Bruchteil der durch Strahlung durch die Herdmauern verlorenen Wärme, so ist die Ausbeute $\eta = 1 - 0,0065 \frac{t}{v(1 - \epsilon)}$. η dürfte bei guten Maschinen zwischen 0,2 und 0,4 liegen. (L'Industria Chimica 7. 158—61. 1/6. Palermo. K. Ingenieurach.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Oechmer de Coninck und Raynaud, *Beobachtungen über das Selen*. Beim Ausfällen einer mäßig konz. wss. Lsg. von *seleniger Säure* mittels einer gesättigten SO₂-Lsg. werden zwei Varietäten Selen erhalten, eine, die krystallisationsfähig ist, und eine zweite, die amorph bleibt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 365. Juli. [13/4.]* Montpellier. Inst. de chimie générale de l'Univ.) LEIMBACH.

Paul Lebeau, *Über die Einwirkung von Fluor auf Selen in Gegenwart von Glas*. (Vgl. LEBEAU, S. 205 u. RAMSAY, S. 373.) Vf. präzisiert seine Meinung bezüglich des Selenhexafluorids von PRIDEAUX nunmehr dahin, daß es sich bei dieser Verb. um ein Gemisch von Oxyfluoriden oder von Fluorid und Oxyfluorid handeln dürfte. Durch Fraktionieren des von mehreren Darst. herrührenden Gases erhielt Vf. Fraktionen von verschiedener D. u. Zus. So zeigten die ersten Fraktionen die D.D. 6,65, 6,58 u. 6,72 anstatt 6,59, der Theorie für SeF₆, die letzten Fraktionen aber eine geringere D., nämlich 6,28, 6,40 u. 6,44. — Die Analyse dieser Gase bot große Schwierigkeiten; zufriedenstellende Resultate wurden erst erzielt, als die Ammoniummetalle zur Best. des F u. Se herangezogen wurden. Die Zers. durch Hitze in Quarzröhren erwies sich als ein rascher Weg zur Best. des F in der Form von Siliciumfluorid.

Daß die B. des Tetrafluorids nicht, wie RAMSAY meint, auf eine reduzierende Wrkg. des Cu zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, daß die gleiche Verb. auch in Plattingefäßen erhalten wird. Außerdem bildet sich das Tetrafluorid auch bei der Einw. von F auf Se in Glasgefäßen; jenseits der Reaktionsstelle kondensiert sich eine farblose FL, welche allmählich unter Anätzen des Glases verschwindet und ein weißes, dem von PRIDEAUX beschriebenen analoges Pulver zurückläßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1347—48. [17/6*].) DÜSTERBEHN.

M. G. Levi und F. Ageno, *Elektrolytische Oxydationen in Gegenwart von Fluorionen*. (Gas. chim. ital. 37. I. 368—80. — C. 1907. I. 212 und 526.) W. A. ROTH-Greifswald.

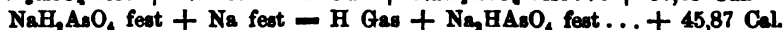
Alfred Stock und Franz Wrede, *Die Bildungswärme des Phosphorstickstoffs, P₂N₂*. Die Vf. maßen die Verbrennungswärme des Phosphorstickstoffs in der KROCKERSchen Bombe unter Benutzung eines Platinwiderstandsthermometers nach einer von E. FISCHER u. WREDE ausgearbeiteten Methode. Zum Schutz der Platin-

teile vor dem bei der Verbrennung vorübergehend auftretenden freien P verwendeten sie eine Bombe mit Emailfutter u. einen Porzellantiegel u. bedeckten die Platintteile mit Glimmerplättchen u. Glasröhren. (Weder die Glasur des Tiegels, noch das Eisenoxyd der Zündspirale nahmen nachweisbare Mengen P auf.) Um unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit zu arbeiten, ließen sie die mit der Substanz beschickte Bombe vor dem Einfüllen des komprimierten O mit einer hinreichenden Menge P_2O_5 1–2 Tage stehen. Sie benutzten zur vollständigen Verbrennung einen O-Druck von 50 Atmosphären u. bestimmten das NO sogleich nach der Verbrennung, indem sie den Gasinhalt der Bombe in fl. Luft kondensierten, den O nebst N fortlieden ließen, das in Flocken ausgeschiedene NO dann verdampften, in einen teilweise evakuierten Kolben mit titrierter KOH saugten u. letztere nach 24-stdg. Berührung mit dem Gase zurückeritrierten. (Von P_2O_5 wird *Stickoxyd* bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam absorbiert.)

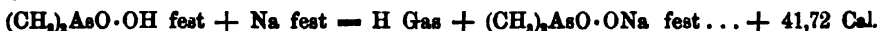
Es ergaben sich so für 1 g P_2N_5 12,148 Wattsekunden Verbrennungswärme, für 1 Mol. P_2N_5 bei konstantem Volumen 1980,1 Wattsekunden oder 473,2 Calorien und bei konstantem Druck 1986,1 Wattsekunden oder 474,7 Calorien. Diese Verbrennungswärmen beziehen sich auf die Umsetzung des P_2N_5 zu P_2O_5 und N. Zur Berechnung der Bildungswärme des P_2N_5 ist die Differenz der Verbrennungswärme des freien P u. des P_2N_5 zu bilden. Die Verbrennungswärme des freien P zu P_2O_5 beträgt nach GIBAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 550; Ann. Chim. et Phys. [7] 30. 214; C. 1903. I. 808; II. 1049) für farblosen P 369,4, für roten P 362,0 Cal.; für konstanten Druck erhöhen sich diese Werte auf 370,8–363,4 Cal. Daraus folgt die Bildungswärme eines Moles P_2N_5 zu +81,5 Cal. für farblosen, zu +70,4 Cal. für roten P. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2923–25. 22/6. 10/6. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

E. Baud u. A. Astruc, *Über die Arsensäure und die Methylarsinsäuren*. (Forta. von C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 212; C. 1904. II. 640.) Aus den Lösungswärmen der reinen Arsensäure und ihrer wasserfreien Na-Salze, sowie den Neutralisationswärmen der gel. S. durch 1, 2 u. 3 Mol. gel. NaOH ergaben sich folgende Werte:



im Mittel = +47,92 Cal. Die korrespondierenden Werte für Phosphorsäure sind: +60,60, 49,20 u. 38,33 Cal., im Mittel 49,38 Cal. — Für die Kakodylsäure wurde gefunden:



Es beträgt demnach die mittlere Acidität der *Arsensäure* +47,92 Cal., diejenige der *Monomethylarsinsäure* +44,705 Cal., die Acidität der *Kakodylsäure* +41,72 Cal. Die Anlagerung einer Methylgruppe an das As-Atom vermindert demnach die Acidität der Arsensäure um 3,22 Cal., diejenige einer zweiten CH_3 -Gruppe um 2,98 Cal. Diese Zahlen befinden sich in voller Übereinstimmung mit der von DE FORCRAND für die Acidität der Alkohole aufgestellten Regel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1345–47. [17/6.*])

DÜSTERBERG.

Pio Lami, *Über die Löslichkeit eines Gemisches von Bromkalium und Jodkalium*. Bestst. der Löslichkeit von KJ und KBr und von Gemischen beider; primitive Bestst. der Lösungswärmen mit anschließenden Spekulationen, auf die nicht näher eingegangen zu werden braucht. (Boll. Chim. Farm. 46. 457–69. Juni 1907. [Dez. 1906.] Forli. Hospitalapotheke.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ch. Conchet u. W. Chauffat, *Elektrolyse von aufgelöstem Natriumnitrat durch Wechselstrom bei 47 Perioden*. Eine $\frac{1}{100}$ ige Lsg. von NaNO_3 wurde mit einer Stromstärke von 2 Amp. an verschiedenen Elektroden elektrolysiert. Die Ausbeute an Nitrit nahm in der Reihenfolge Ag, Cu, Al, Zn, Pb, Cd zu, und zwar von 0,03—28,9%, die Ausbeute an Alkali fiel von Ag zu Cu, stieg bis zum Zn, fiel bei Pb und stieg zum Cd wieder an. Bei allen Elektroden steigt die Ausbeute mit wachsender Stromdichte, doch ebenfalls in verschiedenem Maße; wahrscheinlich ist die wesentliche Bedeutung der verstärkten Stromdichte in der Temperatursteigerung zu sehen. Mit wachsender Konzentration der Lsg. sinkt die Ausbeute an Alkali regelmäßig, die Ausbeute an Nitrit steigt an Silberelektroden zuerst und nimmt dann ebenso wie bei den anderen Metallen ab. Am Ag und Cu durchläuft die Nitritausbeute als Funktion der Zeitdauer ein Maximum, am Pb steigt sie dauernd. Auch die Alkaliausbeute erreicht an manchen Metallen ein Maximum. Die Wechselzahl wurde von 11—55 Perioden variiert. Bei 47 Wechseln wird die beste Ausbeute erzielt. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 410—13. 12/7. [3/6.] Genf. Lab. von Prof. DUPARC.) SACKUR.

B. de Forcrand, *Darstellung von wasserfreiem Lithiumoxyd*. Das von TROOST 1857 empfohlene Verf. zur Darst. von Li_2O durch Glühen von Li_2CO_3 mit Kohle liefert nur unreines, mit Carbonat und Kohle gemengtes Oxyd. Ebenso sind die anderen von TROOST empfohlenen Methoden zu verwerfen. Dagegen erhält man leicht reines, wasserfreies Lithiumoxyd durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Lithiumhydroxyd im Pt-Schiffchen im trockenen Wasserstoffstrom auf 780° . Diese Temperatur läßt sich im elektrischen Ofen leicht erreichen, und ein Verlust durch Verdampfen von Li_2O ist, solange man nicht stärker erhitzt, nicht zu befürchten. Statt des künstlichen Lithiumhydroxyds ist es vorteilhaft, dessen krystallisiertes Hydrat $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cf. DE FORCRAND C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1255; C. 1906. II. 206) zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1321—23. [17/6*.])

BRILL.

B. de Forcrand, *Eine neue Art der Darstellung von wasserfreiem Lithiumoxyd und über dessen Lösungswärme*. Außer aus Lithiumhydroxyd (siehe vorsteh. Ref.) kann man auch durch Erhitzen von Lithiumcarbonat in einem trockenen H_2 -Strom auf 780 — 800° reines Lithiumoxyd erhalten. Man darf mit der Temperatur keinesfalls höher gehen, weil sonst Verluste durch Verdampfen des Li_2O eintreten. Bei 780° aber hat Lithiumoxyd nur eine sehr geringe Dampfspannung.

Die Lösungswärme von Lithiumoxyd wird bei $+15^\circ$ durch Auflösen von 30 g Li_2O in 4 l W. zu $+31,200$ Cal. bestimmt. Diese Zahl ist wesentlich höher als die von BEKETOW angegebene, und dementsprechend wird auch die Bildungswärme von Li_2O zu korrigieren sein. Der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme ist ca. 0,098 Cal. pro Grad. Die Verdünnung ist von großem Einfluß. Die erwähnte verd. Lsg. entwickelte 0,501 Cal. beim Verdünnen auf 36 l. Dieses Verhalten ist unähnlich dem der Oxyde der Alkalimetalle und nähert sich vielmehr dem der Erdalkalihydroxyde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1402—4. [24/6*.]) BRILL.

Ernst Sommerfeldt, *Zur Frage nach der Isomorphie des Calciumsulfats mit Baryt und Cölestin*. Die natürlichen Anhydritkrystalle nehmen dem Pb-, Ba- und Sr-Sulfat gegenüber eine gesonderte Stellung ein. Vf. fand, daß von KÜHN durch Lösen von Ca-Sulfat in konz. H_2SO_4 dargestellter Anhydrit eine labile Modifikation des CaSO_4 ist, die sich isomorph zu Baryt verhält und Metanhydrit genannt wird. Derselbe stimmt physikalisch mit dem natürlichen Anhydrit überein, so daß die angenommene Dimorphie sich nicht mit dem herkömmlichen Sinne derselben deckt. Wie Vf. von vornherein den in dieser Richtung zu erhebenden Einwänden be-

gegnet und den Metanhydrit mit dem in der Hitze entstandenen von Santorin vergleicht, ist im Original nachzulesen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 139—48. 13/7. Tübingen.)

HAZARD.

Marcel Houdard, *Über die Löslichkeit von Tonerde in Aluminiumsulfid und von Magnesia in Magnesiumsulfid*. Wird Aluminiumsulfid im elektrischen Ofen geschmolzen, ohne daß man eine Zers. durch die Luftfeuchtigkeit vermeidet, so hinterläßt die geschmolzene M. beim Behandeln mit verd. HCl einen unl. Rückstand von kristallisierter Tonerde. Erhitzt man daher direkt ein Gemisch von 25 g Aluminiumsulfid und 5 g Tonerde in einem kleinen Kohletiegel, der sich in einem zweiten, etwas größeren befindet (der Zwischenraum ist mit pulverisiertem Petroleumkoks auszufüllen), 5 Minuten lang durch einen Strom von 600 Amp. und 90 Volt, so scheidet sich die Tonerde beim Erkalten der M. in relativ großen, rhomboedrischen, optisch aktiven Krystallen ab. Diese Krystalle sind unl. in konz. HCl, HNO₃ und HF, sie werden von schm. KOH nur langsam, von einem schm. Salpeter-Pottaschegemisch kaum angegriffen, von schm. KHSO₄ dagegen ziemlich rasch gelöst. Gefärbte Tonerdekrystalle ließen sich nicht darstellen. — In analoger Weise scheidet ein geschmolzenes Gemisch von 25 g Magnesiumsulfid u. 5 g MgO kubische, optisch inaktive Oktaeder von MgO ab, D^o. 3,579, 3,582, die in h. konz. HCl u. HNO₃ ll., in k. H₂SO₄ kl., in h. H₂SO₄ sl. sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1349 bis 1351. [17/6.*])

DÜSTERBEHN.

Gustave D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Mangans*. Vf. untersucht die von BAXTER u. HINES ausgeführten Atomgewichtsbest. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1560; C. 1907. I. 12) einer Nachprüfung nach seinem Verf. zur Berechnung der absol. At.-Geww. In der ersten Bestimmungsreihe sind nur äußerst geringe Abweichungen vom absol. At.-Gew. 55,000 vorhanden, während die übrigen etwas größere Differenzen aufweisen, welche Vf. auf die Ungenauigkeit der in diesen Reihen benutzten chemischen Methoden zurückführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1343—44. [17/6.*])

DÜSTERBEHN.

I. Bellucci u. F. Dominici, *Über ein Kobaltokaliumkobaltit*. (Gas. chim. ital. 37. I. 581—91. — C. 1907. I. 1530.)

ROTH-Cöthen.

Nicola Castoro, *Über die Darstellung des kolloidalen Silbers*. Sehr vollständige Literaturangabe der bisherigen Darstellungsmethoden. Verd. Legg. von AgNO₃ geben beim Kochen mit Acrolein hellgelbe Ag-Legg. In ammoniakalischer Legg. bildet sich ein aschfarbener Nd. Setzt man eine ganz verd. Gelatinelgg. zu, so erzeugt die Acroleinlgg. keinen Nd. 10 ccm 10%ig. AgNO₃-Legg. werden mit NH₃ behandelt, bis nur eine minimale Trübung bleibt, filtriert und auf 100 ccm verd. 30 ccm der Legg. werden auf 300 ccm verd. und zum Sieden erhitzt, einige Tropfen einer 1/2%ig. Gelatinelgg. und 2 ccm einer 33%ig. Acroleinlgg. werden zugegeben und wieder bis zur Rötlichfärbung gekocht. Die Legg. wird rotbraun, wie Bromwasser, dann grünlich, setzt ein dunkelviolettes Hydrogel ab und wird schließlich kanariengelb, welche Farbe sie selbst bei wochenlangem Dialysieren behält. Konz. Legg. sind braun. Auch mit Gelatine allein ohne Acrolein lassen sich konz. Legg. herstellen, das gelbe Hydrosol ist beständiger als die früher beschriebenen anderen. Die Legg. sind optisch fast klar und streng neutral. (Gas. chim. ital. 37. I. 391—95. 6/5. [10/1.] Zürich. Lab. f. Agrikulturchem. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Manchot und W. Kampschulte, *Über die Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und Quecksilber*. Die Schwärzung des Ag durch O₃ ist bisher

eine recht unsichere Rk. Vff. fanden, daß ihr Eintritt wesentlich von der Temperatur des Metalles abhängt, und machten deshalb Verss., die Temperaturwrkg. genauer festzulegen. Ein Rohr aus reinem Ag wurde durch Dämpfe von Fil. mit verschiedenen Kpp. mittels Durchströmung unter Rückfluß erhitzt u. O₂ gegen die Außenwandung an die Stelle geleitet, wo innen die Thermometerkugel sich befand. Die O₂-Konzentration wurde jodometrisch bestimmt. Die Verss. beziehen sich auf ca. 0,2 volumen-%iges O₂ (1 l trockener O₂ in 4 Min.). Die Resultate mit trockenem O₂ sind:

Temperatur	Dampf	Reaktion
100°	W.	Weißer Anflug mit gelbem Kern.
132°	Amylalkohol	Schwacher weißlichgelber Anflug.
154°	Anisol	Bläulicher bis stahlblauer Hauch.
185°	Anilin	Dasselbe deutlicher und schneller.
197°	o-Toluidin	Gelb Braun-Violett-Stahlblau.
215°	Menthol	Dasselbe noch stärker.
237°	Chinolin	Momentan stahlblau mit violetten Rändern.
265°	Phenyllessigsäure	Abnahme der Erscheinungen.
305°	Diphenylamin	Weitere Abnahme.
435°	—	Spurenweise Rk.
450°	—	Keine Rk.

Das Optimum der Rk. mit trockenem O₂ liegt bei etwa 240°. Feuchtes O₂ verhält sich gleich. Mit stärkeren O₂-Konzentrationen wachsen die Erscheinungen an Intensität. Die Oberfläche des Ag muß vollkommen rein sein. HNO₃ läßt vielleicht Spuren von Oxyd in der Oberfläche; Schmirgelpapier bringt Fe₂O₃ hinein. Diese, wie viele andere Stoffe, besonders Oxyde wirken als O₂-Überträger u. veranlassen Schwarzfärbung durch O₂ in der Kälte. Auch Ru, Pd, Pt wirken so. Reines, in der Wärme geschwärztes Ag, das durch Erhitzen bis zur Rotglut von der Färbung befreit ist, reagiert nunmehr sofort in der Kälte. Auch Behandlung mit konzentrierter H₂SO₄ bis zur Gasentw. veranlaßt Rk. in der Kälte. Zur Reinigung des Ag ist wiederholte Entfettung mit Benzol, Abreiben mit reinem, feuchtem Sand u. Abwischen mit reinem Tuch erforderlich. Bei möglichst reinem Ag tritt bei 3,5%igem O₂ erst nach 40 Min. Anzeichen einer Oxydation in der Kälte auf.

Quecksilber verhält sich gegen O₂ in der Hitze dem Ag analog. Bei gewöhnlicher Temperatur gerinnt Hg an der Oberfläche und haftet an den Glaswänden, eine Erscheinung, die nach Entfernung des O₂ verschwindet. Bei 170° fällt sich das Hg-haltige Glasröhrchen mit dicken, braunen Dämpfen; die Oberfläche wird sofort stahlblau. Bei höherer Temperatur nimmt die Wrkg. wieder ab. Da die Einw. des O₂ bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur des HgO aufhört, so ist dieses, das durch die Rk. entsteht, sekundäres Prod., während das primäre Prod. (ein Superoxyd?) gegen erhöhte Temperaturen nicht widerstandsfähig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2891—98. 22/6. [8/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) LÖB.

H. Gaudechon, *Beitrag zur Kenntnis der Ammoniummercuribase*. Frisch gefälltes, nicht oder im Vakuum bei 15° getrocknetes, gelbes HgO reagiert augenblicklich mit wss. NH₃ unter B. der Verb. (NH₄)₂O·nH₂O. Der auf diese Weise gewonnene, amorphe gelbe Körper besitzt, wenn er mit A. u. Ä. gewaschen u. an der Luft unter Abschluß von CO₂ rasch getrocknet wird, die Zus. (NH₄)₂O·4H₂O. Von allen Hydraten ist nur das Hydrat +1H₂O bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft, das Hydrat +4H₂O bei 15° in mit Wasserdampf gesättigter Luft beständig, während das Hydrat +5H₂O nur in Ggw. von fl. W. existenzfähig zu sein scheint. Das Hydrat +1H₂O geht bei 100° bei Abwesenheit von CO₂, aber

in Ggw. von NH_3 -Gas in die amorphe, braune, wasserfreie Base $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ über, die sich in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre unter Gelbfärbung wieder in das Hydrat $+4\text{H}_2\text{O}$ zurückverwandelt. Ein aus NH_3 -Gas u. HgO bei 100° dargestelltes Prod. nimmt dagegen in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre fast kein W. mehr auf. Bei 130° beginnt sich die wasserfreie Verb. bereits zu zersetzen.

Sd. W. zers. den Körper langsam in HgO u. NH_3 ; das sich hierbei abscheidende *Quecksilberoxyd* besteht aus durchsichtigen, braunen, anscheinend hexagonalen Nadeln. Die Rk.: $(\text{NHg}_2)_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + 4\text{HgO}$ scheint sich bei einer bestimmten NH_3 -Konzentration im Gleichgewicht zu befinden. Eine Umkehrung der Rk. bei niedriger Temperatur tritt nur sehr langsam ein, vor allem deshalb, weil sich das HgO in einer Form abscheidet, welche sich mit dem NH_3 nur schwer verbindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144 1268—70. [10/6.]) DÜSTERBEHN.

Gustave Gain, *Über die Verbindungen der Hypovanadinsäure mit einigen Sauerstoffsäuren*. Löst man Hypovanadinsäurehydrat, $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in verd. Selenensäurelg. und engt die Fl. im Vakuum ein, so scheidet sich im Laufe von 14 Tagen ein hellblaues, mikrokristallinisches, hygroskopisches Pulver von der Zus. $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3,5\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. Arbeitet man mit einem Überschuß von Selenensäure, so erhält man, zwar erst im Laufe eines Monats, ein zweites, hellblaues, stark hygroskopisches Seleniat von der Formel $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{SeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. — Aus einer Lsg. von $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in mehr oder weniger verd. H_3PO_4 scheiden sich 2 Salze von der Zus. $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in Form hellblauer, sternförmig gruppiertcr Krystalle ab. — Aus einer Arsensäurelg. erhält man auf analoge Weise kleine, blaue, an der Luft rasch grün werdende Krystalle von der Formel $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1271—73. [10/6.]) DÜSTERBEHN.

Km. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 639. 712; C. 1907. I. 1664.) Die bis zu 40% Sn enthaltenden Legierungen sind magnetisch, wenn auch nur schwach, und hinterlassen bei der Behandlung mit HNO_3 und Kalilauge einen nicht magnetischen Körper von der Zus. Ni_3Sn . Dieser Körper besitzt im pulverisierten Zustande eine hellbraune Farbe, die an der Luft langsam nachdunkelt; die Legierungen, in denen er enthalten ist, zeigen ein um so bronzeartigere Aussehen, je mehr sich ihre Zus. der Formel Ni_3Sn nähert. D° 8,98, ber. 8,17, l. in Ni. reagiert bei Rotglut mit O, desgleichen unter Glüherscheinungen mit Cl, wird selbst von k. verd. HCl angegriffen, von h. verd. HCl , noch leichter von H_2SO_4 und Königswasser völlig gelöst. Verd. HNO_3 wirkt auf den Körper in der Kälte nur wenig, in der Hitze nur langsam ein, konz. h. HNO_3 ruft die B. von Metazinnsäure hervor. Kalilauge greift das Ni_3Sn nicht, schm. KOH nur sehr langsam an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1351—53. [17/6.]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Ernst Mohr, *Welche Substanzen enthalten eine leicht lösliche einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung?* Vor einiger Zeit haben v. BRAUN u. STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3094; C. 1906. II. 1259) geseigt, daß das γ -Conicein auffallend leicht hydrolytisch aufgespalten wird. Im Anschluß hieran wird die Frage aufgeworfen, ob die Kohlenstoff-Stickstoffbindung in den Atomgruppierungen C:C:N oder X:C:N immer oder nur in einzelnen Fällen besonders locker ist. Vf. bringt zu dieser Frage eine ganze Reihe von Beispielen, welche zeigen, daß die leichte Spaltbarkeit der Gruppierung C:C:N schon in zahlreichen Fällen beobachtet wor-

den ist. Zum Schluß warnt der Vf. jedoch, diese Gesetzmäßigkeit allzuweit zu verallgemeinern. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 549—555. 14/6. Heidelberg. Univ.-Lab.)

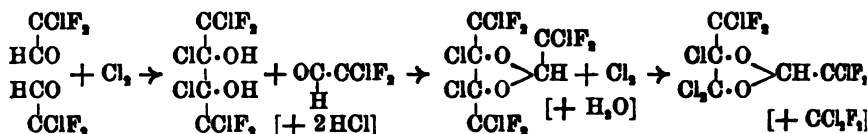
POSNER.

Fréd. Swarts, *Über Chlorierung des difluorierten Äthylalkohols*. Zur Chlorierung des difluorierten Alkohols hat Vf. folgendes Verf. ausgearbeitet: Nachdem der Alkohol in einen 2 Literkolben eingeführt war, wurde bis zur vollständigen Verdrängung der Luft trockenes Cl hineingeleitet, dann aber der Gasstrom unterbrochen, um den Verlust der leichtflüchtigen Reaktionsprodd. zu vermeiden. Die gasförmigen Prodd. der Rk. passierten eine CaCl_2 -Röhre, eine Waschflasche mit W. zum Festhalten der HCl und der flüchtigen Saurechloride und einen Natronkalkturm zum Absorbieren des Cl und wurden schließlich in zwei MARIOTTESchen Flaschen mit 10%ig NaOH-Lsg. aufgefangen. Die Verss. wurden möglichst bei direkter Sonnenbelichtung im Sommer gemacht. Am Anfang der Rk. wurde alles Cl in 1 Stunde absorbiert u. langsam ein von W. und Natronkalk unabsorbierbares Gas entwickelt. Der Alkohol verlor an Gewicht, bis 17 g am 6. Tage, um dann wieder schwach zuzunehmen. Die Chlorierung ging dann viel langsamer vor sich, u. zur Absorption von 2 l Cl brauchte man 1—2 Tage, nach etwa 25 Tagen aber wurde überhaupt nichts mehr absorbiert. Der schließliche Gewichtsverlust betrug 9 g. Die Reaktionsmasse war homogen. Durch fraktionierte Dest. wurden nachstehend mitgeteilte. Verbb. isoliert.

Difluorchloracetylchlorid, $\text{CClF}_2 \cdot \text{COCl}$, eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft stark rauchende Fl.; Kp. 34° . Mit W. und A. reagiert es sehr heftig unter B. von S., bezw. Äthylester. — *Difluorchloressigsäure*, $\text{CClF}_2 \cdot \text{COOH}$. Krystalle; F. 22° ; Kp. ca. $121,5^\circ$. — *Polymeres des Difluorchloracetylchlorids*. Bewegliche, stechend riechende Fl., an der Luft nicht rauchend, bei -80° noch nicht fest. D. > 1 , Kp. 134° . Langsam l. in W. unter Zers. zu sauren Verbb., ll. in A. unter B. von Difluorchloressigsäureäthylester; Kp. 97° . Mit Ammoniak entsteht Difluorchloracetamid. Bei jeder Dest. des polymerisierten Prod. findet eine partielle Zers. statt unter B. des Chlorids; Kp. 34° . Molekulargewichtsbestat. der bei 134° sd. Verb. könnten darauf hindeuten, daß in ihr 2 Mol. Difluorchloracetylchlorid zusammengetreten sind, in Anbetracht der Kp.-Differenz von 100° aber, die zwischen einfachem und polymersiertem Molekül besteht und denselben Wert hat wie bei Aldehyd und Paraldehyd, und der Schwierigkeit, sich mit Hilfe des Fluors eine Bindung der beiden Moleküle vorzustellen, denkt Vf. eher an ein Trimeres des Difluorchloracetylchlorids. Das sowohl aus dem einfachen wie aus dem polymerisierten Chlorid mit NH_3 entstandene *Difluorchloracetamid*, $\text{CClF}_2 \cdot \text{CONH}_2$, krystallisiert in Tafeln oder Nadeln, F. $78-79^\circ$, Kp., 93° , unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar, ll. in A., W. und Ä., wl. in k. Chlf., unl. in Bzl. — Das gasförmige Chlorierungsprod. wurde bei -80° kondensiert und siedet dann bei -25° , die D. wurde = 4,22 bestimmt, woraus sich das Mol.-Gew. 121,47 berechnet. Nach der Analyse enthielt es 9,82% C und kein H, stimmt also auf die Formel CCl_2F_2 , *Dichlorfluormethan*. — Ein bei ca. 170° sd. Chlorierungsprod., das ebenso wie die Verb. CCl_2F_2 in verschwindender Menge gebildet wird, glaubt Vf. als ein *fluochloriertes Chloralid* (?) ansprechen zu dürfen. In den Waschwässern des Gases werden noch beträchtliche Mengen *Difluorchloressigsäure* gewonnen, frei oder in Form ihres *Na-Salzes*, das durch Umkrystallisieren aus einer Mischung A. u. Bzl. gereinigt wird.

Den Verlauf der Hauptrk. denkt sich Vf. so, daß der B. des Säurechlorids die B. eines Aldehyds vorausgeht, dessen Aldehydwasserstoff durch Cl ersetzt wird. Der Aldehyd polymerisiert sich dann, das Polymerisationsprod. aber wird weiter

chloriert. Daneben spielt eine quantitativ sehr untergeordnete Rolle eine zweite Rk., wie sie das folgende Schema wiedergibt:



(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 339—58. Juli. [13/4. 1/3.]
Gent. Lab. de chimie générale de l'Univ.) LEIMBACH.

W. Herz und Bruno Mylius, *Die Geschwindigkeit der Addition von Jod an Allylalkohol*. Vff. untersuchen die Rk.:



bei 25° durch Ermittlung der nach bestimmten Zeiten verbrauchten J₂-Mengen. Für die bimolekulare Rk. ist:

$$K = \frac{1}{t(A-B)} \log \text{nat} \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$$

(A = Menge Allylalkohol, B = Menge Jod, t = Zeit, x = umgesetzte Menge).

Vff. finden in CHCl₃-Lsgg. die für die bimolekulare Rk. geforderte Konstanz. Die K-Werte sind aber von der Anfangskonzentration nur dann unabhängig, wenn die Alkoholkonzentration wesentlich höher ist, als die des Jods. Im anderen Falle sinkt der K-Wert.

Versuche in CHCl₃-Lösung.

A = 4,365. B = 0,6279			A = 1,0315. B = 0,5344		
t	x	K	t	x	K
9	0,1312	2,6·10 ⁻³	46	0,2098	5,2·10 ⁻³
21	0,2962	3,1·10 ⁻³	120	0,3563	4,9·10 ⁻³
26	0,3323	2,9·10 ⁻³	144	0,3835	4,9·10 ⁻³
32	0,3890	3,2·10 ⁻³	214,5	0,4005	3,6·10 ⁻³
40	0,3988	2,7·10 ⁻³	312	0,4206	2,8·10 ⁻³
53	0,4780	2,9·10 ⁻³			

(A, B und x in Millimolen, t in Stunden).

In CS₂-Lsgg. stimmen die Konstanten bei gleichen Konzentrationen nahezu überein mit den für CHCl₃-Lsgg. gefundenen; doch sind die Konstanten bei den CS₂-Vers. aus unerkannten Gründen von den Anfangskonzentrationen abhängig.

Versuche in CS₂-Lösung.

A = 4,411. B = 0,539			A = 2,481. B = 0,539		
t	x	K	t	x	K
7	0,1911	6,3·10 ⁻³	20	0,1480	2,9·10 ⁻³
9	0,2479	7,0·10 ⁻³	45,5	0,2769	3,0·10 ⁻³
16	0,3685	7,6·10 ⁻³	54,5	0,3107	2,9·10 ⁻³
19	0,3871	6,9·10 ⁻³	67,5	0,3322	2,7·10 ⁻³
26,5	0,4312	6,4·10 ⁻³			

In CCl₄-Lsgg. verläuft die Rk. schneller, als in CHCl₃ oder CS₂. Der Wert der Konstanten beträgt etwa 1,0·10⁻³.

In CHCl₃-CHCl₄-Gemengen erniedrigt bereits ein kleiner CHCl₃-Zusatz die Geschwindigkeitskonstante stark, ebenso verhalten sich CS₂-CCl₄-Gemenge:

Für $\frac{1}{4}\text{CHCl}_3$, $\frac{1}{4}\text{CCl}_4$ ist $K = 4,5-5,3 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$, $\frac{1}{2}\text{CCl}_4$ ist $K = 4,5-4,8 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{3}{4}\text{CHCl}_3$, $\frac{1}{4}\text{CCl}_4$ ist $K = 2,9-3,0 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{1}{4}\text{CS}_2$, $\frac{3}{4}\text{CCl}_4$ ist $K = 8,4-9,2 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{1}{2}\text{CS}_2$, $\frac{1}{2}\text{CCl}_4$ ist $K = 7,1-8,7 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{3}{4}\text{CS}_2$, $\frac{1}{4}\text{CCl}_4$ ist $K = 6,8-7,1 \cdot 10^{-3}$

In CHCl_3 - CS_2 -Gemengen sinkt die Geschwindigkeitskonstante unter die des Chloroforms allein:

Für $\frac{1}{4}\text{CHCl}_3$, $\frac{3}{4}\text{CS}_2$ ist $K = 2,6-2,9 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$, $\frac{1}{2}\text{CS}_2$ ist $K = 3,2-3,3 \cdot 10^{-3}$
Für $\frac{3}{4}\text{CHCl}_3$, $\frac{1}{4}\text{CS}_2$ ist $K = 1,9-2,2 \cdot 10^{-3}$

Vf. stellen die Ergebnisse ihrer Unters. durch ein Kurvenbild dar. Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß wegen des Überschusses an Allylalkohol dessen Konzentration durch die Rk. nur unbedeutend verändert wird, also als konstant angesehen werden kann, ergibt sich:

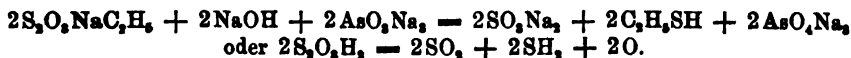
$$KA - K_1 = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{B}{B-x}.$$

Diese Beziehung finden Vf. experimentell bestätigt. Da K_1 die Anfangskonzentration der Alkohole A enthält, so sind die Werte von K_1 natürlich von diesen Anfangskonzentrationen abhängig:

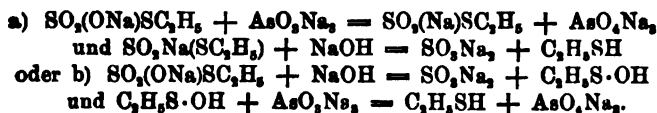
Für $A = 4,365$, $B = 0,6279$ ist $K_1 = 1,1-1,3 \cdot 10^{-3}$
Für $A = 2,983$, $B = 0,6847$ ist $K_1 = 6,7-9,1 \cdot 10^{-3}$
Für $A = 4,411$, $B = 0,539$ ist $K_1 = 2,6-3,1 \cdot 10^{-3}$

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2898-2904. 22/6. [6/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)
LÖB.

A. Gutmann, Über die Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumäthylthiosulfat. Aus Natriumarsenit und Natriumthiosulfat erhielten WEINLAND und GUTMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 409; C. 98. II. 882) Natriumsulfit und Natriummonosulfoxyarseniat. Aus Natriumäthylthiosulfat (Buntes Salz) und Natriumarsenit entsteht nicht in analoger Weise Natriummonosulfoxyarseniat u. Natriumäthylsulfo-
nat, $\text{SO}_2(\text{ONa})\text{C}_2\text{H}_5$, oder Natriumäthylsulfit, $\text{SO}_2(\text{Na})\text{OC}_2\text{H}_5$, sondern die Einw. erfolgt unter B. von Sulfit, Äthylmercaptan u. tert. Natriumarseniat:



Die O-Abgabe des Natriumäthylthiosulfats unter Anlagerung an Arsenit erinnert an den Zerfall von H_2O_2 und von Verb. mit derartiger O-Bindung, wie Persulfat, Tetrathionat u. Trithionat. — Wegen der Langsamkeit des Verlaufes vermutet der Vf. die B. eines Zwischenprod. Die Rk. verliefte dann so:



Das hypothetische, sich wie H_2O_2 verhaltende Zwischenprod. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{OH}$ nennt der Vf. *Monoäthylthiohydroperoxyd*.

In ähnlicher Weise läßt sich erklären, warum sich aus Natriumstannit und Natriumthiosulfat außer Sulfostannat, Stannat u. Sulfit unter gewissen Umständen schwarzes Stannosulfid, aber kein Sulfat bildet, ohne zu einem hypothetischen

Zwischenprod., wie dem Sulfoxystannat greifen zu müssen (vgl. WEINLAND, GUTMANN, a. a. O.):



Das ist ein weiterer Beweis für das tautomere Verhalten des Thiosulfats. Zu seinen altbekannten Rkk. $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{SH}_2$ tritt nunmehr die neue: $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{O} + \text{SH}_2$.

Im experimentellen Teil beschreibt Vf. den qualitativen Nachweis und die quantitative Best. der nebeneinander entstehenden Prodd. Sulfit, Mercaptan u. Arseniat; ferner folgendes: *Quecksilbermercaptid*, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$; silberglänzende Blätter; F. 77 bis 77,3° (korr.) (entgegen 86° in RICHTERS Lehrbuch). — *Natriumäthylthiosulfat*; entgegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reagiert es nicht mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., vermag kein Halogensilber zu Doppelsalts aufzulösen, keine farblosen Cuprodoppelsalze zu bilden u. nicht die Hälfte seines S an KCN anzulagern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2818—22. 22/6. [22/5.]) BLOCH.

Louis Henry, *Beobachtungen über gewisse Essigsäureester*. A. Vf. hat nach der Methode von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1736; C. 1906. II. 49) *Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid mit den Halomagnesiumderivaten tertiärer Alkohole* in Rk. gebracht und auf diese Weise eine Anzahl bis jetzt wenig oder gar nicht bekannter Acetate erhalten. Die *Halomagnesiumverb.* erhielt er leicht aus dem fertigen Alkohol oder schwieriger aus den Aldehyden, Ketonen, Säuren oder Säureestern, von denen die Alkohole stammen. — *Dimethylisopropylcarbinolacetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Fl. Kp₇₆₅. 142—143°, D₂₀ 0,9226, n = 1,41831. Mol.-Refr. 39,31 (theor. 40,63). Bei der Dest. über KOH Pulver wird der Alkohol zurückgebildet. Das beschriebene Acetat ist identisch mit dem von KONDAKOW bei der Einw. von Essigsäure auf Tetramethyläthylen in Ggw. von festem ZnCl_2 (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 485; C. 93. II. 1082) oder bei der Einw. von Zn auf Tetramethyläthylen in Ggw. von Essigsäure (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 432; C. 97. I. 224) erhaltenen, wahrscheinlich aber ist es auch identisch mit dem, das FRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 76. 229; C. 73. 211) bei der Rk. des Jodids seines Pinakolinalkohols auf Ag-Acetat erhalten hat. — *Normales Dimethylpropylcarbinolacetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$. B. durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Rohprod. der Rk. des Methylmagnesiumbromids mit n. Methylpropylketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Farblose, stark riechende Fl., unl. in W., Kp₇₆₅. 142—143°, D₂₀ 0,9114, n = 1,41433, Mol.-Refr. 39,48 (theor. 40,63). Bei der Dest. mit KOH-Pulver wird der Alkohol, Kp. 122—123°, regeneriert. Wss. rauchende HCl und HBr lassen die entsprechenden Ester entstehen. Die Gleichheit der Kpp. dieser normalen und der vorhergehend beschriebenen Isoverb. findet ihr Analogon in der Tatsache, daß der Kp. der Verb. $(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ bei 160,5°, der Kp. der Isoverb. $(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bei 159,5—161° angegeben wird.

Trimethylcarbinolacetat, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$. B. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Prod. der Rk. des CH_3MgBr mit Pseudobutylalkohol, die Oxybrommagnesiumverb. $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OMgBr})$. Angenehm riechende Fl., Kp₇₆₅. 95°, D₂₀ 0,8958, n = 1,39469, Mol.-Refr. 31,00 (theor. 31,426). Verhalten wie bei den vorhergehenden Acetaten. — *Pentamethyläthanolacetat*, $(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2$. B. 1. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Oxybrommagnesiumverb. des Alkohols. 2. 10 g Pinakolin läßt man mit Methylmagnesiumbromid, wie es aus 2,5 g Mg gewonnen wird, reagieren und gibt tropfenweise 12 g Essigsäureanhydrid in äther. Lsg. hinzu. Klare, bewegliche Fl. von schwachem Camphergeruch und bitterem, scharfem Geschmack, Kp₇₆₅. 97°, Kp₇₆₅. 158—160°. Bei Dest. des Rohprod.

unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Acetat in Essigsäure u. Methylpseudo-butyläthyl. D^{20} . 0,8906, $n_D = 1,42611$, Mol.-Refr. 45,43 (theor. 45,235), E. — 55° , F. — 51° . Unl. in W., l. in allen anderen gebräuchlichen Mitteln, A., Ä., PAe., Chlf. etc. Die Halogenwasserstoffsäuren reagieren außerordentlich leicht unter B. der entsprechenden Ester, z. B. $(H_3C)_3C \cdot CC(CH_3)_3$, ein weißer, fester Körper, F. 130° . Gegen W. u. Alkalkalien ist das Acetat sehr beständig. Das Methylpseudo-butyläthyl, $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3) : CH_2$, wie es in ganz bequemer Darst. bei der Zers. des Pentamethyläthanolacetats erhalten wird, ist eine schwach riechende Fl., K_{p750} . 78— 80° , D^{20} . 0,7188, Mol.-Refr. 33,00 (theor. 33,828).

B. Vf. macht darauf aufmerksam, daß derselbe Reaktionsunterschied, wie ihn die Alkohole gegenüber HCl zeigen, auch bei den Acetaten zu beobachten ist. Primäre und sekundäre Acetate widerstehen der HCl unter Bedingungen, wo tertiäre Acetate rasch angegriffen werden.

C. Vf. vergleicht die Flüchtigkeit einatomiger, aliphatischer Alkohole verschiedener Art und ihrer Acetate. Es läßt sich ableiten: 1., daß der Assoziationskoeffizient sein Maximum in Methylalkohol erreicht, der dem W. am nächsten steht. 2., daß er sich in dem Maße verringert, als die H-Atome des CH_3 -Restes vollständiger durch KW-stoffgruppen ersetzt werden. 3., daß er sich auch vermindert, wiewohl weniger stark, wenn die Anzahl C-Atome im Molekül zunehmen. Für die Acetate gibt es dann noch zwei Ursachen, die ihre Flüchtigkeit in einander entgegengesetztem Sinne beeinflussen. Jede Esterifikation bedeutet eine Desaggregation, also eine molekulare Vereinfachung, die zur Vermehrung der Flüchtigkeit führen muß, andererseits aber auch eine Beschwerung des Moleküls, was die Flüchtigkeit vermindern muß. Vf. erläutert diese Verhältnisse an einer ganzen Reihe tabellarisch zusammengestellter Beispiele. Er betrachtet mit Rücksicht auf ihre Kpp. a) den Methylalkohol und seine Derivate primärer, sekundärer und tertiärer Methylierung, b) isomere Alkohole verschiedener Art mit je derselben Anzahl C-Atomen, wobei sich ergibt, daß die Acetylierung eine vom primären zum tertiären Alkohol wachsende Erhöhung des Kp. zur Folge hat, c) Alkohole derselben Art mit steigender Anzahl C-Atomen.

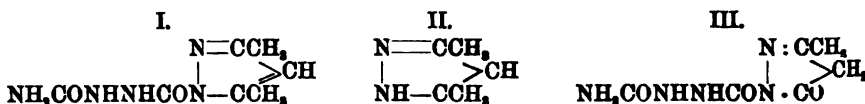
D. Der Reihe nach werden die in der $CH_3 \cdot OH$ -Gruppe unveränderten, die in ihr mono- und dimethylierten Äthyl-, Mono-, Di- und Trimethyläthylalkohole miteinander verglichen und gefunden, daß der Unterschied der Kpp. des Alkohols u. seines Acetats für jeden Alkohol größer ist, der mehr CH_3 -Gruppen in der $CH_3 \cdot OH$ -Gruppe hat, aber auch für jeden, der mehr CH_3 -Gruppen in der Methylgruppe des Äthylalkohols hat. — E. Auffallend ist, daß die Acetate der sekundären und tertiären Alkohole $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3C \cdot CH(OH)(CH_3)$, im Gegensatz zu diesen selbst, denselben Kp. 143° haben, während die verschieden hoch sd. primären Alkohole $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ 12— 13° , $(CH_3)_3C \cdot CH_2OH$ 11— 12° u. $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH$ 12° niedriger sdn. als ihre Acetate. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 285—313. Juli. [13/4.].) LEIMBACH.

G. Schäfer, *Milchsäurefabrikation*. Bericht über Fortschritte. (Chem. Ztschr. 8. 177—80. 1/6. 189—91. 15/6.) BLOCH.

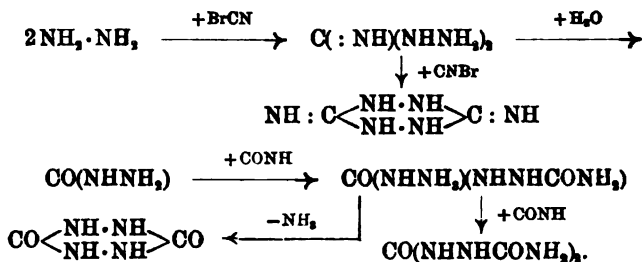
A. Tamburello und E. Carapelle, *Über das Lacton der Triacetsäure*. Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits nach einem Separatabdruck von TAMBURELLO (C. 1905. I. 348) referiert worden. (Gaz. chim. ital. 37. I. 561—68. 20/6. 1907. [Juli 1904.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Pellizzari und F. Roncagliolo, *Einwirkung von Bromcyan auf das Hydrazin*. II. Mitteilung. Die bei der Einw. von CNBr auf Hydrazin als Nebenprod. XI. 2. 41

(vgl. PELLIZZARI und CANTONI, *Gaz. chim. ital.* **35**. I. 291; C. 1905. II. 122) erhaltene Verb., F. gegen 230°, erwies sich als *Aminocarbocarbacid* (*Aminohydrazodicarbonimid*), $\text{CO}(\text{NHNH}_2)(\text{NHNHCONH}_2)$ und läßt sich synthetisch direkt aus Carbazid, $\text{CO}(\text{NHNH}_2)_2$, und Kaliumcyanat gewinnen. Man hat jedenfalls anzunehmen, daß bei der B. des Diaminoguanidins (l. c.) sich ein Teil desselben in alkal. Lsg. in Carbazid umwandelt, besonders bei höherer Temperatur, und daß andererseits Hydrazin, ähnlich wie KOH, Halogencyan zu Cyansäure hydrolysiert. Das Aminocarbocarbacid entsteht am besten, wenn man die wss. Lsg. des Carbazids (1 Mol.) und KCNO (1 Mol.) mit HCl oder Essigsäure allmählich behandelt bis zur beginnenden, sauren Rk. der Fl. Carbazidichlorhydrat gibt dagegen mit KCNO, am besten der doppelten Menge, *Diaminodicarbocarbacid*, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)_2$, das natürlich auch aus dem Aminocarbocarbacid durch KCNO zu erhalten ist. Das Aminocarbocarbacid geht beim Erhitzen über seinen F. unter NH_3 -Abspaltung in *Urazin* (*Diharnstoff*), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$, über, liefert in saurer Lsg. mit Aldehyden und Ketonen Verb. vom Typus $\text{CO}(\text{NHN} : \text{CHR})(\text{NHNHCONH}_2)$, gibt mit Acetylaceton als primäres Hydrazin ein *Pyrazolderivat* der Formel I, das mit w. KOH zum *Dimethylpyrazol* (Formel II.) hydrolysiert werden kann, und bildet mit Acetessig-



ester ein *Pyrazolonderivat* der Formel III. Das folgende Schema gibt einen Überblick über die in dieser und der früheren Mitteilung erhaltenen Verb.:



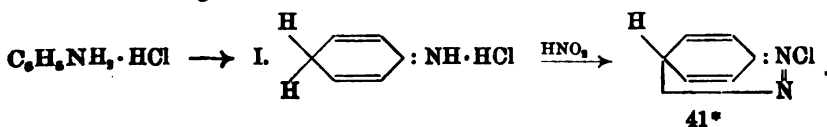
Experimenteller Teil. *Aminocarbocarbacid*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$. B. in geringen, schwankenden Mengen bei Einw. von Bromcyan (1 Mol.) auf Hydrazin (2 Mol.), glatter aus der Lsg. äquimolekularer Mengen von Carbazid und KCNO in wenig W. durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Rk. in der Kälte. Weiße Kryställchen (aus sd. W.), F. unter Zers. gegen 228°, wl. in W., unl. in A. und anderen organischen Mineralsäuren, daraus durch NH_3 ausfällbar, l. in KOH unter Zers.; reduziert FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. AgNO_3 ; liefert, im H_2SO_4 -Bade auf 226° erhitzt, das Urazin, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$, F. 276°. — *Diaminodicarbocarbacid*, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)_2$. B. a) Carbazid, in konz. HCl gel., wurde nach Verjagen der überschüssigen S. in wss. Lsg. mit der berechneten Menge KCNO behandelt; b) aus 1 g Aminocarbocarbacid in HCl, Eindampfen und Behandeln der wss. Lsg. mit 1,6 g KCNO. Weiße Krystalle (aus W.), F. 232° unter Zers., unl. in verd. H_2SO_4 . — *Benzalaminocarbocarbacid*, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)(\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5)$. B. aus einer Lsg. des Carbazids (2 g) in k., mit etwas HCl angesäuertem W., beim Schütteln mit etwas überschüssigem Benzaldehyd. Weißes Pulver, F. 212°, wl. in sd. W. unter teilweiser Zers., swl. in sd. A. Die entsprechende *Salicylidenverb.*, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)(\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH})$, aus 1 g Base und 1 g Salicylaldehyd, bildet, bei 100° getrocknet, ein feines Krystallpulver, F. 218°, swl. in W. u. A., das entsprechende

Acetophenonderivat, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)(\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))$, ebenfalls aus je 1 g der Komponenten, einen weißen, krystallinischen Nd., F. 214°, fast unl. in W. und A. — *Benzophenonverb.*, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)(\text{NHN}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$. B. bei 4-stdg. Kochen von 1,3 g Base und 1,8 g Benzophenon in 20 ccm mit 10 ccm W. verd. A. unter Zusatz einiger Tropfen HCl. Feine, weiße Nadelchen (aus A.), F. 222°, l. in W. u. w. A. — *Benzilverb.*, $\text{CO}(\text{NHNHCONH}_2)(\text{NHN}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{COC}_6\text{H}_5))$. B. aus 0,5 g Base in etwas saurer, wss. Lsg. durch 0,2 g Benzil in A. Weiße Krystallmasse, F. 240°, l. in w., wl. in k. A., unl. in W., Bzl. und Ä. — *1-Aminocarbohydrasocarbo-3,5-dimethylpyrazol*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$ (I.). B. aus der Lsg. äquimolekularer Mengen von Aminocarbocarbamid u. Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, in etwas angesäuertem W. Feine Krystalle (aus A.), F. 166°, wl. in W., l. in A.; zerfällt beim Kochen mit konz. KOH in Hydrazin und 3,5-Dimethylpyrazol, F. 106—107°. — *3-Methyl-1-aminocarbohydrasocarbo-pyrazolon*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$. B. aus der Lsg. des Carbamids in angesäuertem W. durch überschüssigen Acetessigester. Weiße Krystallmasse, F. 186°, fast unl. in k., wl. in w. A. — Bei Zusatz von 33 g CNBr zu 20 g Hydrazinsulfat in 100 ccm W. entstand wahrscheinlich infolge Hydrolyse des CNBr in HBr und CONH und infolge Einw. dieses letzteren auf N_2H_4 , das von THIELE (LIEBIGS Ann. 270. 1) bereits erhaltene *Hydrasodicarbonamid*, $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{NHCONH}_2$, F. 248°, neben *Guanasinbromhydrat*. (Gaz. chim. ital. 37. 434—46. 26/5. [18/1.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

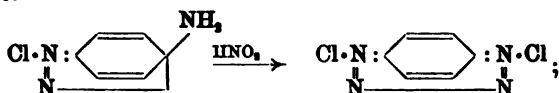
P. A. Levene, *Notis über die Pikrolonate einiger Nucleinbasen. Adeninpikrolonat*. Lsg. von Adeninsulfat wurde mit einer konz. alkoh. Pikrolonsäurelsg., bis Nd. entstand, versetzt. Aus viel h. W. umkrystallisiert, F. 265°, Zus. $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_6\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. — *Guaninipikrolonat*. Lsg. von Guanin in n. NaOH wurde bis Entstehung eines voluminösen Nd. mit Pikrolonsäure behandelt. Zus. $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_6\cdot\text{O}\cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. — *Cytosinipikrolonat*. Die wss. Lsg. des Sulfats wurde wie oben mit Pikrolonsäure behandelt. Zus. $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_6\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. (Biochem. Ztschr. 4. 320—21. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research. N. Y.) RONA.

L. Mascarelli und M. Martinelli, *Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Jododerivate*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 520—52. — C. 1907. I. 1322.) ROTH-Cöthen.

John Cannell Cain, *Die Konstitution der Diazoverbindungen*. Die bisher für die Diazoverbb. aufgestellten Konstitutionsformeln enthalten, abgesehen von den Chinondiasiden (WOLFF, LIEBIGS Ann. 312. 119; C. 1900. II. 576) und den aus halogensubstituierten Diazobenzolsalzen schwacher SS. in wss. Lsg. entstehenden Umwandlungsprodd. (OETON, Journ. Chem. Soc. London 83. 796; C. 1903. II. 425), den *unveränderten Benzolring*. Da nun N, am Ring stehend, sehr fest haftet und nur durch Oxydationsvorgänge eliminiert wird, so ist in diesen Formeln keine Erklärung für die Abspaltung des Diazostickstoffs beim Kochen mit W. zu finden. In dieser Beziehung, neben einigen weiteren, verhalten sich die Diazokörper wie die *Chinonimide*, u. man kann nun annehmen, daß das *Anilin* wie bei einer Oxydation, so auch beim Diazotieren in eine chinoid Form übergeht. Eine derartige tautomere Form des Anilins (I) haben schon OSTROGOVICH u. SILBERMANN (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresti 15. 281; C. 1907. I. 1194) der Erklärung der Farbstoffbildung durch Oxydation c. l. Einw. von Jod zugrunde gelegt. Ausgehend von dieser, würde man die Diazotierung des Anilins in dieser Weise formulieren können:

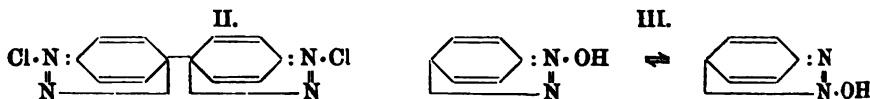


Diese Formel würde den Übergang des *Diasobenzolchlorids* in Phenylhydrazin oder Phenol erklären, aber dasselbe doch nicht als ein wahres Chinon darstellen, so daß es nicht notwendig gefärbt sein muß, wenn auch gefärbte Diazosalze bekannt sind (vgl. HANTZSCH, Proceedings Chem. Soc. 21. 289; C. 1906. I. 343. Eine Stütze dieser Auffassung ist die B. von Diazoverbb. aus chinoiden Substanzen. (TORTORICI, Gaz. chim. ital. 30. I. 526; C. 1900. II. 325.) Aus dieser chinoiden Diazoformel ist auch abzuleiten, daß *p*-Phenylendiamin nur unter besonderen Bedingungen in die Bisdiazoverb. übergeht; in diesem Fall muß erst die Bindung zwischen N und p-C gelöst werden, worauf die Diazotierung nach folgendem Schema verläuft:



Benzidin dagegen bildet glatt die Bisdiazoverb. (II). Ferner wird es verständlich, daß nur solche Amine diazotierbar sind, bei denen chinoider Konstitution möglich ist. So werden *ar*-Tetrahydronaphthylamin u. 5-Aminochinolin diazotiert, nicht aber *ac*-Tetrahydronaphthylamin u. 4-Aminochinolin. Auch von den *aliphatischen Aminen* sind keine Diazoverbindungen zu erwarten, bisher war es aber noch nicht erklärt, warum die dargestellten Diazokörper, beispielsweise der *Diazoessigester* die Formel $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und nicht $\text{CH}_2\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ haben. Den aliphatischen Diazoverbb. ähnlich hat WOLFF *p*-Chinondiaside und ORTON *o*-Chinondiaside (s. oben) formuliert, deren B. aus *p*-Aminophenol und halogensubstituierten Dasoniumacetaten unter Annahme chinoider Diazoverbb. als Zwischenprodd. leicht erklärt werden kann. Die neue Formel enthält auch zur Erklärung der elektrolytischen Dissoziation des Diazobenzolchlorids ein 5-wertiges N, und hierin unterscheidet sie sich vom Chinonchlorimid mit 3-wertigem N, was auch durch das Verhalten des *Chinonchlorimids* bestätigt wird. Walker u. H. H. Beveridge stellen nämlich fest, daß die wss. Lsg. nicht mit AgNO_3 reagiert, und daß die Leitfähigkeit in 0,16-n. Lsg. nur 0,3% der Leitfähigkeit des NaCl beträgt oder nur 6 mal so groß wie die des verwendeten W. ist.

Die Konstitution der *Metalldiazoverbb.* ergibt sich durch Tautomerisation (III).



Letztere Formel wäre den sogenannten *syn-Diazoxyhydroxyden* und deren Metallderivaten zuzuschreiben. Erfolgt aber die Einw. der Base bei höherer Temperatur, so entsteht das *Isosals* unter Verlust der chinoiden Struktur als *tautomeres Nitrosamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{NOK}$. Demnach kann man bei der Erklärung der verschiedenen Diazokörper auf stereochemische Theorien verzichten u. die Nomenklatur dementsprechend umgestalten: „Dazoniumsalz“ würde seine Bedeutung behalten, für „syn-Verb.“ wäre aber „normales Diazoxyd (-hydrate)“, für „anti-Verb.“ „Isodiazooxyd“ zu setzen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 158—59. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1049—56. Juni.)

FRANZ

Eug. Grandmougin u. H. Freimann, *Phenol-2,4,6-trisaisobenzol*. Diese Verb. entsteht neben Phenoldiazobenzol durch Einw. von 3 Mol. Phenylidazoniumchlorid auf Phenol in Ätzalkal. Lsg. (4,7 g Phenol in 23 g NaOH u. 250 ccm W. mit einer Lsg. von 14 g Anilin in 45 ccm 30%ig. HCl und 100 ccm W. + 10,5 g NaNO_2 in

50 cem W.); sehr leichte, orange Nadeln (aus viel Eg. oder Nitrobenzol), F. 215°; fast unl. in siedendem A., etwas l. in Ä., leichter in Chlf., Eg. und Nitrobenzol; ist in Soda und verd. NaOH beim Erwärmen nur swl. u. fällt in der Kälte wieder aus; ll. in alkoh. Natriumäthylatlg. mit roter Farbe. Unl. in konz., dunkelgrün l. in alkoh. HCl; tief rotviolett l. in konz. HNO₃; mit etwas W. wird die Farbe grün-blau, bei weiterem Verd. fällt die Verb. wieder aus. Die tief rotviolette Lag. in konz. H₂SO₄ scheidet ebenfalls beim Verd. die Verb. wieder aus. Mit Sn u. HCl entsteht 2,4,6-Triaminophenol (Konstitutionsbeweis), mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Acetylverb.; gelbe Krystalle (aus Chlf.-A.), F. 165°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2662—64. 8/6. [27/5.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechn.)

BLOCH.

R. Delange, Über die Ätherfunktion der Diphenole $C_6H_4 < \overset{O}{\text{C}} > CCl_2$. Die Körper mit dem Komplex $:O_2 > Cl_2$ gehen bei der Einw. von k. W. in die entsprechenden Carbonate $:O_2 > CO$ über. Dies gilt auch für sehr komplexe Moleküle, wie für den Dichlorpiperonylsäureäthylester, $CCl_2 < O_2 > C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, K_p, 156—157°, welcher in das Carbonat, $CO < O_2 > C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, K_p, 169—171°, übergeht, und für das Dichlorpiperonylchlorid, $CCl_2 < O_2 > C_6H_4 \cdot COCl$, K_p, 149—151°, welches ein Gemisch des Carbonats $CO < O_2 > C_6H_4 \cdot COOH$ und der Protocatechusäure, $(OH)_2C_6H_3 \cdot COOH$, liefert. — Nach FITTIG u. REMSEN geht das Tetrachlorpiperonal, $CCl_4 < O_2 > C_6H_4 \cdot CHCl_2$, F. 34°, K_p, 162—164°, bei der Zers. durch W. in ein Dichlorpiperonal, F. 90°, von der Formel $CCl_2 < O_2 > C_6H_4 \cdot CHO$ über. Diesem Körper kommt jedoch in Wirklichkeit die Konstitution eines Dichlormethylbrenscatechincarbonats, $CO < O_2 > C_6H_4 \cdot CHCl_2$, zu, da er mit Na-Disulfid u. PCl₅ nicht reagiert und durch sd. W. u. verd. SS. im Sinne der Gleichung:



zersetzt wird.

Kalilauge reagiert mit der Gruppe $:O_2 > CCl_2$ unter Verdoppelung des Mol. $:O_2 > C : C < O_2$: So bildet das Dichlormethendioxypropylbrensol bei Einw. von Kalilauge eine Verb. von der Zus. $C_6H_7 \cdot C_6H_4 < O_2 > C : C < O_2 > C_6H_4 \cdot C_6H_7$, K_p, 242 bis 243°, die sich in konz. H₂SO₄ löst u. beim Verdünnen dieser Lag. mit viel W. in je 1 Mol. $C_6H_7 \cdot C_6H_4 < O_2 > C(OH)_2$ und $(SO_3H)_2C < O_2 > C_6H_4 \cdot C_6H_7$ zerfällt. Die letztere Verb., welche in W. sl. ist, schm. bei 52° und läßt sich nur dadurch isolieren, daß man genau die theoretische Menge von H₂SO₄ zur Anwendung bringt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1278—80. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

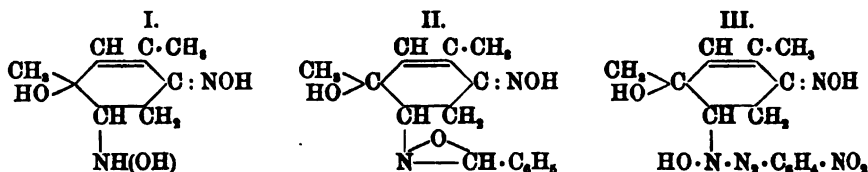
Eug. Bamberger u. L. Rudolf, Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf 2,4-Dimethylchinol und seine Äther. Die eigentümlichen Umlagerungen der Chinole unter B. von Hydrochinon- u. Resorcinderivaten (vgl. S. 228) lassen sich am besten durch die Annahme deuten, daß eines der beiden in α, β -Stellung zum Chinolcarbonyl befindlichen, doppelt gebundenen C-Paare intermediär H₂O, bezw. Alkohole addiert. Einen Beweis für die Additionsfähigkeit der Chinole bietet ihr Verhalten zu Hydroxylamin, bezw. Phenylhydrazin (vergl. das folgende Ref.). — Xylochinol gibt mit 2 Mol. Hydroxylamin die Verb. I. ohne aktive Beteiligung des Chinolhydroxyls, denn die Xylochinoläther liefern analoge Verbb. Die Struktur von I. folgt daraus, daß es die typischen Eigenschaften β -substituierter Hydroxylamine besitzt, sich u. a. mit Aceton kondensiert (Phenylhydroxylamin gibt mit 1 Mol.

Aceton eine schön krystallisierende Verb., $C_9H_{11}ON$, vermutlich $(CH_3)_2C \overset{O}{\text{C}} \text{---} N \cdot C_6H_5$, F. 138,5—139,5°, ein in Alkalien unl. Tribenzoylderivat liefert u. sich durch SnCl₄

zu dem Xylylendiamin, $C_6H_4(CH_3)_4(NH_2)_2$, reduzieren läßt. Mit Oxydationsmitteln gibt es das Dioxim des Diketodimethyloxytetrahydrobenzols.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Ketodimethyloxyhydroxylaminotetrahydrobenzoldioxims*, $C_8H_{14}O_2N_2 = I$, mischt man die Lsg. von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm absol. CH_3OH mit einer Lsg. von 6,6 g Na in 60 ccm CH_3OH , saugt vom NaCl ab, engt im Vakuum auf 50 ccm ein, versetzt mit 10 g gepulvertem 2,4-Dimethylchinol und läßt 48 Stdn. im Eisschrank stehen. Mkr., weiße, gekreuzte Nadeln (aus A.), zers. sich bei 169° (Bad 150°), bezw. $171,5^\circ$ (Bad 163°); sll. in k., sll. in sd. W., wl. in sd. Ä. u. Chlf., swl. in PAe., wl. in k., sll. in h. A., ll. in k. Aceton. — Die wss. Lsg. reduziert rasch FEHLINGSche Lsg.; die ätzalkal. Lsg. zers. sich leicht. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 gibt beim Erwärmen ein flüchtiges, grünes, stehend riechendes, in W. wl. Öl (Nitrosoxylo?) u. einen chinonartig riechenden Rückstand. — Mit Benzaldehyd in sd. A. gibt I. die *Benzalverb.*, $C_{18}H_{18}O_2N_2 = II$, farblose, atlasglänzende Blättchen (aus A.), F. 218° (Bad 205°), bei raschem Erhitzen ca. 221° unter Aufschäumen; swl. in k. A., Bzl., Chlf., h. Lg., wl. in k. Aceton, h. Chlf., Bzl. u. W., sll. in h. A. u. Aceton; l. in Alkalien u. daraus durch SS. wieder fällbar. Wird durch HCl momentan hydrolysiert. — *o-Nitrobenzalderivat*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$, entsteht analog mit o-Nitrobenzaldehyd; farblose, perlmutterglänzende Nadeln (aus A.), F. 239° (Bad 50°), bezw. $245,5^\circ$ (Bad 238°) unter Bräunung u. Aufschäumen; swl. in A., Chlf. u. Bzl., swl. in Pyridin, sll. in Eg. — *m-Nitrobenzalderivat*, mkr. glasglänzende, farblose Platten (aus A.), F. $216,5^\circ$ (Bad 20°), bezw. $220,5^\circ$ (Bad 215°) unter Aufschäumen u. Bräunung; swl. in k. A., Bzl. u. h. Chlf., wl. in h. A. und Bzl., ll. in h. Eg. — *p-Nitrobenzalderivat*, citronengelbe, glasglänzende, quadratische Platten (aus A.), schäumt bei 207° (Bad 20°), bezw. $211,5^\circ$ (Bad 200°) auf; swl. in k. A., h. Bzl. u. Chlf., wl. in k. Aceton, swl. in h. Aceton, sll. in h. A., ll. in k. Pyridin.

o-Nitrodiazobenzolderivat, $C_{14}H_{11}O_2N_5 = III$, aus dem Oxim und o-Nitrobenzol-



diazoniumnitrat in wss. Lsg.; hell orangegelbe, mkr. rhombische, stark glänzende Täfelchen (aus h. A.), F. $196,5^\circ$ (Bad 190°); swl. in k. Bzl. u. Lg., wl. in k. A., Chlf. u. h. Lg., sll. in Ä. und h. Bzl., ll. in h. Chlf., sll. in h. A. u. Aceton; ll. in verd. NaOH mit bordeauxroter Farbe; fast unl. in k., besser l. in h. Sodalg. mit hellroter Farbe; fast unl. in NH_3 . Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelgrün, mit Kupferacetat tief braunrot. — *p-Nitrodiazobenzolderivat*, schwefelgelbe, glänzende Blättchen (aus A.), F. $220,5^\circ$ (Bad 207°); swl. in k. Chlf., Ä. und h. Lg., wl. in k. A. u. h. Chlf., ll. in k. Aceton u. h. A., sll. in h. Aceton. Tieftrot l. in verd. NaOH, weniger l. in NH_3 , fast unl. in Sodalg.; die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelgrün und gibt mit Kupferacetat hellbraune Flocken. — *Tribenzoylderivat*, $C_{25}H_{25}O_3N_3$, entsteht aus dem Oxim I. in Sodalg. mit Benzoylchlorid; weiße, glänzende Nadeln (aus A.), F. $149-150^\circ$ (Bad 140°); wl. in k., sll. in h. A. u. Lg., wl. in k., ll. in h. Bzl. u. k. Chlf.; ist unl. in Alkalien und gibt keine Eisenrk.

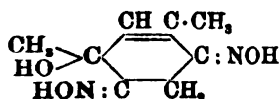
Durch Oxydation von I. mit neutralisierter Sulfomonopersäurelsg. bei 0° (mit $FeCl_3$, anscheinend weniger rein) entsteht *Diketodimethyloxytetrahydrobenzoldioxim*, $C_8H_{14}O_2N_2 = IV$; farbloses Krystallpulver, schäumt bei 176° (Bad 20°), bezw. 158° (Bad 158°); wl. in w. Ä., Essigester, Lg., Aceton, k. A., sll. in h. A., ll. in kaltem Pyridin u. Alkalien. Gibt in Pyridin mit Benzoylchlorid je nach den Bedingungen

eine Di- oder Tribenzoylverb. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{10}O_6N_2$ (wahrscheinlich sind die beiden Oximgruppen benzoyliert), farblose, seidglänzende Nadeln (aus h. A.), F. 139,5° (Bad 125°), bezw. 141° (Bad 137°) unter schwachem Aufschäumen und Schwärzung; wl. in k. A. u. h. Lg., swl. in k. Bzl., zll. in h. A., ll. in k. Aceton, sl. in h. Bzl. u. Aceton, l. in Alkalien. — *Tribenzoylverb.*, $C_{25}H_{12}O_6N_2$, weiße Nadelchen (aus A.), F. 153° (Bad 142°) zu einer dunkelroten Fl. unter Aufschäumen. Aus Bzl. wird sie bei ca. 110° weich (Bad 97°), bei 115° zähflüssig, allmählich rotbraun u. schäumt bei 140° auf. Swl. in PAe., wl. in k. A. u. Lg., zll. in k. Ä., ll. in k. Bzl. u. h. Ä., A. u. Lg., sl. in h. Bzl., unl. in Alkalien. — Mit HNO_3 gibt I. ein wahrscheinlich dimolekulares *Nitrosamin*, $C_{18}H_{12}O_5N_2$; mkr. glasglänzende Krystalle (aus A.), bräunt sich gegen 180°, schäumt bei 183,5° auf (Bad 167°); swl. in k. A., Ä., Bzl., Aceton, wl. in k. Eg., Pyridin, h. A. und Bzl., ll. in wss. A., h. Eg. und Pyridin. Gibt die LIEBERMANNsche Rk. u. hat basische und saure Eigenschaften. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ in konz. HCl bei ca. 45–50° gibt I. neben *as-m-Xylidin* und *as-m-Xylenol* (aus intermediär entstandenem 2,4-Dimethylchinol) *1,3-Dimethyl-4,6-phenylendiamin*.

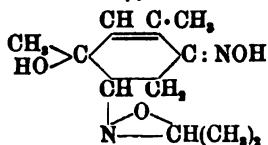
Das *Kondensationsprod. aus Aceton und Hydroxylaminochinoloxim*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, = V., entsteht aus den Komponenten unter dem Einfluß von etwas HCl; pseudo-hexagonal triklone (HINZ), wasserhelle, glasglänzende, stark lichtbrechende Tafeln (aus A.), F. 195,5° (Bad 180°); wl. in k. Chlf., Bzl. u. h. Ä., zwl. in k. A., Aceton und h. W., zll. in h. Bzl., ll. in k. Chlf. u. h. A. u. Aceton; ll. in Mineralsäuren unter sofortiger Hydrolyse. Die alkal. Lsg. wird in der Kälte langsam, beim Kochen rasch citronengelb. FEHLINGSche Lsg. wird erst nach längerem Stehen reduziert. Mit Benzoylchlorid in Sodaslg. entsteht die *Dibenzoylverb.*, $C_{26}H_{16}O_6N_2$; weiße Krystallkörnerchen (aus A.), F. 145–146° (Bad 130°) nach vorherigem Erweichen; zwl. in k. A. u. Lg., ll. in h. Lg., sl. in h. A. und k. Bzl. u. Aceton; unl. in Alkalien. — Mit *p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat* reagiert V. nur bei Abwesenheit von H-Ionen, vermutlich in seiner Eigenschaft als Oxim; es entsteht die *Verb.* $C_{28}H_{20}O_6N_4$, citronengelbe Flocken (aus Eg.-W.). zers. sich bei 150° unter Aufschäumen; l. in NaOH mit himbeerroter Farbe. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ tief grün u. gibt mit Kupferacetat braune Flocken. — Analog entsteht mit *o-Nitrobenzoldiazoniumnitrat* eine *Verb.* $C_{28}H_{20}O_6N_4$, ebenfalls amorph; l. in Alkalien mit carmoisinroter Farbe. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ dunkelgrün, mit Kupferacetat braun. — Benzaldehyd wirkt auf V. in h. A. unter Verdrängung des Acetonrestes u. B. der entsprechenden Benzalverb. (s. o.) ein. In Acetonlg. tritt diese Rk. nicht ein, vermutlich weil sie umkehrbar ist. — *p-Nitrophenylhydrazin* spaltet V. in essigsaurer Lsg. in seine Komponenten u. kondensiert sich mit dem Aceton.

2,4-Dimethylchinoläthyläther gibt mit Hydroxylamin unter ähnlichen Bedingungen wie das Chinol *Ketodimethyläthoxyhydroxylaminotetrahydrobenzoloxim*, $C_{16}H_{18}O_5N_2$, = VI., farblose, perlmutterglänzende, naphthalinartige Blättchen F. 161°

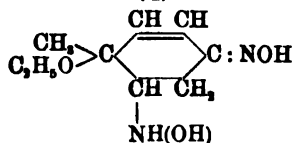
IV.



V.



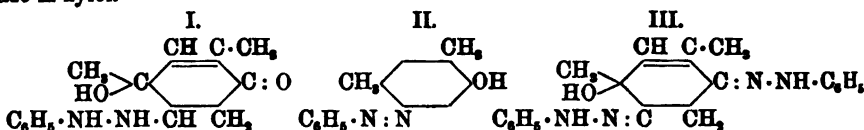
VI.



(Bad 152°); swl. in k. W. und Bzl., wl. in h. W., Bzl. und k. A., zwl. in k. Aceton, zll. in sd. A., sl. in sd. Aceton; ll. in verd. SS. und Alkalien. Die Lsg. in wss. Aceton reduziert FEHLINGSche Lsg. rasch. Mit Aceton erfolgt weder in saurer, noch alkal. Lsg. Kondensation; mit einer wss. Diazoniumsalslg. entsteht das entsprechende Azohydroxyanilid in gelblichen, krystallinischen Flocken. — Benzaldehyd

liefert in h. A. ein *Benzalderivat*, $C_{11}H_{11}O_2N_2$; atlasglänzende, flache Nadeln (aus A.), F. 192—192,5° (Bad 175°); sl. in k. A. u. Aceton, zll. in Ä., swl. in PAe., fast unl. in W.; l. in Alkalien, unl. in SS.; durch letztere erfolgt rasche, durch Alkalien langsame Hydrolyse. — *Ketodimethylmethoxyhydroxylaminotetrahydrobenzol-oxim*, $C_6H_9O_3N_2$, aus 2,4-Dimethylchinolmethyläther und Hydroxylamin; farblose, flache, glasglänzende Nadeln (aus CH_3OH), F. 156,5—157° (Bad 150°); swl. in k., zll. in sd. W.; wl. in k., ll. in sd. A. u. Aceton. Verhält sich gegen SS., Alkalien und FEHLINGsche Lsg. wie die entsprechende Äthylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2236—58. 8/6. [18/4.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Eug. Bamberger u. Emil Reber, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol*. Die Einw. von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol ist je nach den Bedingungen verschieden. Bei Ggw. von OH-Ionen erfolgt fast ausschließlich Anlagerung von $-NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ und H unter B. der Hydrasoverb. I., während in neutraler (äth.) Lsg. als Hauptprod. das Bisphenylhydrazon eines Diketodimethyloxytetrahydrobenzols (III.) entsteht. Nebenbei bildet sich 1-Phenyl-azo-2,4-xytol, sowie, wenn die Rk. in wss. Lsg. ausgeführt wird, etwas Bisphenyl-azo-m-xytol.



Experimenteller Teil. Durch Versetzen von 5 g Dimethylchinolhydrat in 35 ccm W. mit 3,5 g Phenylhydrazin und ca. 7 ccm A. bis zur Klärung, Entlüften mittels Leuchtgas, Zugabe von wenig NaOH und Stehen im verschlossenen Gefäß erhält man *Ketodimethyloxyphenylhydrazinotetrahydrobenzol*, $C_{14}H_{15}O_2N_2$ = I; feine, weiße, seidenglänzende Nadeln (aus sd. A.), F. 213—213,5° (Bad 200°) unter Bräunung und Gasentw. nach vorherigem Sintern; swl. in W., k. A., Chlf. u. Bzl., wl. in sd. Lg., zwl. in Ä. und h. A., Chlf. u. Bzl., zll. in k., sl. in h. Pyridin. — Sl. in verd. Mineralsäuren; Ätzalkalien bewirkten bei Luftzutritt in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch Gelb-, dann Braunfärbung. FEHLINGsche Lsg., sowie HgO und $AgNO_3$ werden rasch reduziert. — HCl-Salz, derbe, farblose, ll. Prismen. — Pikrat, $C_{14}H_{15}O_2N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$, citronengelb, feinkrystallinisch (aus A.), wird beim Erhitzen allmählich schwarz und schäumt bei 177° auf (Bad 172°). — Oxalat, $(C_{14}H_{15}O_2N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$, weiße Nadelchen (aus sd. A.), F. 180° (Bad 166°) unter Aufschäumen nach vorheriger Dunkelfärbung. — Durch Oxydation von I. mit $FeCl_3$ in verd. HCl entsteht 1,3-Dimethyl-4-phenylazo-6-oxylbenzol, $C_{14}H_{13}ON_2$ = II; orangegelbe Nadeln (aus Lg., PAe. oder Eg.), F. 113,5—114° (Bad 100°), ll. in k. CH_3OH , A., Aceton, Eg., Bzl., h. PAe. und Lg., wl. in k., etwas l. in sd. W.; ll. in verd. NaOH, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l. — Na-Salz, orangegelbe, bronzeglänzende Blättchen. — Benzoylverb. von II, $C_{21}H_{19}O_2N_2$, orange, flache Nadeln oder Blättchen (aus sd. A.), F. 115—116° (Bad 106°); wl. in k. A. und Lg., zwl. in k. Eg., zll. in sd. A., ll. in h. Lg., sl. in h. Eg. — Durch Reduktion von II. in Lg. mit Aluminiumamalgam und h. W. entsteht 1,3-Dimethyl-4-oxyl-6-aminobenzol, C_8H_9ON ; glänzendweiße Nadeln oder perlmutterglänzende Schüppchen (aus sd. A.), F. 166,5—167°; wl. in sd. Lg. und Bzl., zwl. in k., mäßig l. in h. W., zll. in k., sl. in h. W.; ll. in Mineralsäuren und Ätzalkalien. Die Konstitution ergibt sich aus folgender Synthese: Durch Einlaufenlassen einer schwefelsauren Lsg. der Diazoverb. von Nitro-as-m-xyldin in sd., verd. H_2SO_4 erhält man 1,3-Dimethyl-4-oxyl-6-nitrobenzol, das durch Reduktion mit Fe u. verd. Essigsäure oder $SnCl_2$ u. konz. HCl in obiges Aminoxylenol übergeht. — Sd., konz. HCl zerlegt die Verb. I. in

Phenylhydrazin und 2,4-Dimethylchinol und verwandelt letzteres in ein Gemisch von 1,3-Dimethyl-4-oxo-5- und 6-chlorphenol.

In äth. Lsg. (50 g Ä.) kondensieren sich 2,4-Dimethylchinol (5 g) und Phenylhydrazin (10 g) durch 35–40-stünd. Erhitzen der Lsg. unter Rückfluß, wiederholtes Entfernen des entstandenen W. durch Filtration und schließlich noch 5-stünd. Erhitzen mit wasserfreiem Na_2SO_4 . Beim Abdestillieren der Hauptmenge des Ä. und Ausfällen von III. (s. u.) mit PAe. bleibt in der Mutterlauge 1-Phenylazo-2,4-dimethylbenzol; orangerotes, zähfl., schwer mit Wasserdampf flüchtiges Öl, $K_{\text{P}18}$ ca. 180°; charakterisiert durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lsg. zu *as-Phenylhydrasom-oxylol*; farblose, flache Nadeln (aus sd. Lg.), F. 99,5–100° (Bad 90°); wl. in k. Lg., sl. in k. A., sl. in h. Lg. u. k. Bzl. u. Ä. — *Diketodimethyl-oxytetrahydrobenzolsbisphenylhydrasom*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ON}_4$ = III., mikr. citronengelbe, seidglänzende Nadelchen (aus h. Bzl., A. oder Lg.), F. 168,5–169,5° (Bad 160°) nach vorheriger Bräunung; kaum l. in W., wl. in PAe. und k. Lg., swl. in k. A. und Bzl., sl. in k. Ä., ll. in w. Ä. und Lg., sl. in h. A., Bzl. u. k. Aceton. Die alkoh. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. und HgO nicht, wohl aber AgNO_3 bei längerer Einw. — Die Einw. von FeCl_3 auf III. in konz. alkoh. Lsg. führt zu 1,3-Bisphenylazo-4,6-dimethylbenzol, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$ = IV.; glänzende, orangerote Schüppchen oder flache Nadeln (aus A. oder Lg.), F. 171–171,5° (Bad 160°) nach vorherigem Erweichen; swl. in k. Lg. und A., wl. in sd. A., swl. in Ä., mäßig l. in k. Eg., ll. in sd. Lg., sl. in h. Eg.; gibt mit Aluminiumamalgam in sd. A. 1,3-Xylylen-4,6-diamin (Konstitutionsbeweis). — Die Oxydation von III. zu IV. erfolgt unter vorheriger Anhydrierung zu *Ketodimethylphenylasodihydrobenzolsolphenylhydrasom*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$ = V., das durch Einw. von etwas HCl auf eine konz., vor Luft geschützte



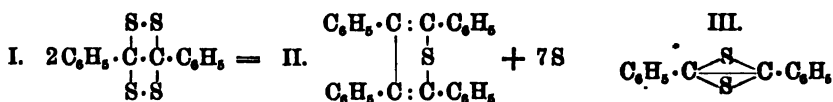
Acetonlsg. von III. darstellbar ist; orange Nadeln (aus Aceton, W., Chlf.-A. oder A.), F. 152,5–153,5° (Bad 145°); kaum l. in W., swl. in k. A., wl. in h. A., mäßig l. in k. Bzl., sl. in k. Aceton, ll. in k. Chlf., sl. in h. Aceton, Bzl. u. Chlf.; läßt sich leicht zu IV. oxydieren, z. B. mit sd. Eg. bei Luftzutritt oder FeCl_3 in A. — Die Einw. von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylebinol in W. oder A. gibt qualitativ dieselben Resultate wie die Rk. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2258–74. 8/6. [18/4.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCCH.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. X. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 835–43. — C. 1907. II. 215.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die Oxime*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 463–71. — C. 1907. I. 548.) ROTH-Cöthen.

Emil Fromm u. Ph. Schmoldt, *Über die Thiobenzoessäuren*. Thiolbenzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{SH}$; aus dem Na-Salz und HCl ; krystallinisch, F. 24°; das Na-Salz gibt bei der trockenen Dest. *Tetraphenylthiophen* (Thionessal) vom F. 184°. Thiolbenzoessäure gibt beim Erwärmen mit ZnCl_2 , H_2S und Benzoessäure. — *Benzoylsulfid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}$; Darst. aus Na_2S und 2 Mol. Benzoylchlorid. Prismatische Krystalle (aus Ä.) F. 48°. — *Benzoyldisulfid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$; wird am leichtesten und reinsten erhalten durch Oxydation der Lsgg. von thiolbenzoessaurem Salz mit Ferricyankalium. Als Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen $\text{R} \cdot \text{C}(\text{X}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{Y}) \cdot \text{R}$ liefert es nach den von FROMM (LIEBIGS Ann. 348. 146; C. 1906. II. 792) aufgestellten Regeln mit Alkali S, Thiolbenzoessäure u. Benzoessäure. — Thiolbenzoessäure,

Benzoylsulfid und Benzoyldisulfid liefern bei der trockenen Dest. die gleichen Zersetzungsprodd., nämlich H_2S , S , Benzoesäure und *Tolantetrasulfid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4$, welches am besten aus Benzoyldisulfid gewonnen wird. Krystalle (aus A.), F. 164° , wl. in A., ist gegen NH_3 und Anilin beständig; gibt mit alkoh. KOH S und quantitativ Tetraphenylthiophen (Thionessal, erste Darstellungsform desselben bei niedriger Temperatur); gibt mit Reduktionsmitteln H_2S und Tetraphenylthiophen, bei der Dest. mit Kupferpulver ebenfalls Tetraphenylthiophen. Die dem Tolantetrasulfid von den Vff. zuerteilte Konstitutionsformel (I.) erklärt die Übergänge in Tetraphenylthiophen (II.) leicht.



Dithiobenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CS}_2\text{H}$; charakteristisch ist das Pb -Salz; rote Krystalle (aus Bzl.). — *Thiobenzoyldisulfid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH entsprechend den für Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen aufgestellten Regeln H_2S , Dithiobenzoesäure und Benzoesäure; wahrscheinlich verläuft die Spaltung zuerst nach der Gleichung:

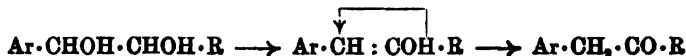


Thiobenzoesaures Salz scheint aber unbeständig zu sein und mit W. zu zerfallen in H_2S und Benzoesäure. Thiobenzoyldisulfid gibt beim Erhitzen mit Anilin u. A. H_2S , S u. Thiobenzanilid. — *Tolandisulfid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2$ (III.); B. bei der trockenen Dest. von Bleidithiobenzoesäure. Nadeln (aus A.), F. $174\text{--}175^\circ$; verhält sich wesentlich wie Tolantetrasulfid; gibt mit kochendem Alkali, mit H im status nascendi und bei der Dest. mit Kupferpulver Tetraphenylthiophen (Thionessal); mit KMnO_4 entsteht eine Verb. vom F. 158° .

Nach KLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 862) soll aus *Benzalchlorid* und viel *KSH* primär Thiobenzaldehyd entstehen, der mit *KSH* dann unter B. von Benzylmercaptan und Dithiobenzoesäure reagieren soll. Verss. der Vff. mit Benzalchlorid u. Na_2S in ad. alkoh. *Lsg.* führten zu p-Trithiobenzaldehyd und einem in Bzl. l., hochpolymeren Thiobenzaldehyd, der durch wenig Jod quantitativ in β -Trithiobenzaldehyd übergeführt werden konnte. Aus Benzalchlorid u. NaSH entstand 70% Benzoyldisulfid, aber keine Dithiobenzoesäure; letztere dürfte aus einem benzotrichloridhaltigen Benzalchlorid entstanden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2861 bis 2870. 22/6. [3/6.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab. Abteil. d. philos. Fakultät.)

BLOCH.

Tiffeneau und Daufresne, *Anetholglykol*; seine Umwandlung in Anisylacetone. BALBIANO u. PAOLINI (Gaz. chim. ital. 36. I. 291; C. 1906. I. 122) haben bei der Umwandlung der Glykole $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{Ar}$ mittels ZnCl_2 Hydrosimtaldehyde anstatt Arylacetone erhalten. Infolgedessen haben Vff. die von TIFFENEAU (Ann. Chim. et Phys. [8] 10. 345; C. 1907. I. 1577) studierte Umwandlung:



zu verallgemeinern gesucht und zu diesem Zweck das Anetholglykol näher untersucht. — *Anetholdibromid* geht beim Erhitzen mit Blei- oder Silberacetat in essigsaurer *Lsg.* bald in das *Diacetat des Anetholglykols*, Kp_{12} , $187\text{--}189^\circ$, D° 1,127, bald in das *Acetobromhydrin*, Kp_{14} , $180\text{--}185^\circ$, D° 1,460, über, ohne daß es bis jetzt möglich war, die Bedingungen für die eine oder andere Rk. festzulegen. Das Acetobromhydrin verliert bei der Dest. einen Teil der Essigsäure und verwandelt sich in das ungesättigte Bromderivat, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$, Kp_{15} , $153\text{--}154^\circ$, D° 1,326.

Wird die essigsäure Leg. des Anetholdibromids mit Zinkacetat erhitzt, so tritt eine unerwartete Umlagerung in *p*-Methoxyhydratropaaldehyd ein.

Das durch Verseifen des Diacetats erhaltene *Anetholglykol*, F. 116°, geht bei der Dest. im Vakuum unter Verlust von W. anscheinend in das korrespondierende *Didihylenoxyd*, F. 98°, Kp., 240–250°, über und liefert bei der Einw. von 20%ig. H_2SO_4 *Anisylaceton*. Während $AgOH$ das Anisylaceton zu Anissäure oxydiert, liefert der *p*-Methoxyhydroxymitaldehyd unter den gleichen Bedingungen *p*-Methoxyhydroximsäure. — Das Einwirkungsprod. von alkoh. Kalilauge auf Anetholdibromid dürfte kein Anetholoxyd sein, da dieses sich nach HÖRING in Anisylaceton, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, umlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1354–56. [17/6.*])

DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetylen-nitrile, -amide und -ester und auf die korrespondierenden β -Ketonsäureverbindungen*. Läßt man eine methylalkoh. Leg. von freiem *Hydroxylamin* (aus dem Chlorhydrat u. Na-Methylat) auf *Phenylpropionsäurenitril* einwirken, so erhält man eine Additionsverb., $C_8H_9ON_3$, F. 111°, F. des Chlorhydrats 154–155°, des Benzoylderivates 179 bis 180°. Diese Verb., das *3-Phenyl-5-isoxazolonimin*, ist identisch mit dem von OBREGIA (LIEBIGS Ann. 266. 328; C. 92. I. 162) aus Benzoylacetonnitril u. Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von NaOH und dem von BURNS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 47. 123; C. 93. I. 567) aus Hydroxylaminchlorhydrat und dem korrespondierenden Imin erhaltenen Körper. Der von BURNS durch Kochen des Phenylisoxazolonimins mit konz. HCl gewonnene Körper $C_8H_9O_2N$, F. 151–152° (korr.) unter Zers., l. in Alkalien, F. des Ammoniumsalzes 168–169° unter Zers., ist das *3-Phenyl-5-isoxazolon*, $C_8H_7 \cdot C : CH \cdot CO \cdot O \cdot NH$. Dieses Phenylisoxazolon wurde von CLAISEN u. ZEDEL u. von HANTZSCH aus Benzoylessigester, von OBREGIA aus Benzoylacetamid, von POSNER aus β -Hydroxylamino- β -phenylpropionsäure, von den Vff. aus freiem Hydroxylamin und Phenylpropionsäureäthylester, β -Äthoxysimsäureäthylester, besw. Phenylpropionsäureamid dargestellt. Die B. dieses Körpers aus β -Äthoxysimsäureester beweist, daß die ihm von CLAISEN u. ZEDEL zuerteilte Konstitution unzutreffend ist.

Aus Amylpropionsäurenitril u. Caproylacetonnitril erhielten Vff. bei der Einw. von freiem Hydroxylamin das entsprechende *Amylisoxazolonimin*, $C_8H_{11}ON_3$, F. 41°, F. des Chlorhydrats 104–106°, des Acetylderivates 87–88°, welches beim Kochen mit konz. HCl in Hydroxylaminchlorhydrat, NH_4Cl , CO_2 u. Methylamylketon zers. wird. Das wahrscheinlich intermediär entstehende *Amylisoxazolon*, F. des Ammoniumsalzes, $C_8H_{11}O_2N \cdot NH_4$, 174–175° (korr.) unter Zers., des Benzoylderivates 72–73°, entsteht bei der Einw. von Hydroxylamin auf Amylpropionsäureäthylester und Caproyllessigester, besw. auf Amylpropionsäureamid und Caproylacetamid. — Hexylpropionsäurenitril und Heptylacetonnitril lieferten bei der Einw. von Hydroxylamin *Hexylisoxazolonimin*, F. 32°, F. des Acetylderivates 82,5–83°.

Die Acetylenitrile u. nicht substituierten β -Ketonsäurenitrile liefern demnach bei der Einw. von Hydroxylamin die gleichen Isoxazolonimine, die Acetylenamide und -ester, sowie die korrespondierenden β -Ketonsäureamide u. -ester die gleichen Isoxazolone. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1281–83. [10/6.*]) DÜSTERBEHN.

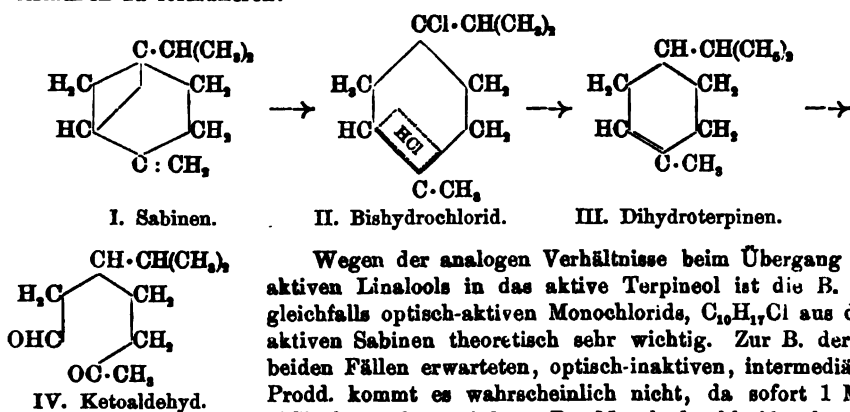
Luigi Mascarelli, *Das Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel*. I. Mitteilung. Das jetzt leicht zugängliche und im Handel erhältliche *Cyclohexan*, C_6H_{12} , E. 6,2°, Kp. 81–81,5°, verhält sich als kryoskopisches Lösungsmittel fast so wie *Bzl*. Die kryoskopische Konstante K von Cyclohexan wurde durch Bestat. mit *Naphthalin*, *Diphenyl*, *p*- und *m*-Xylol, *Dibenzyl* und *Cymol* im Mittel zu 203 ermittelt; Cyclohexan besitzt danach unter den organischen Körpern eine der höchsten Konstanten, die der des α -Tribromphenols $K = 204$ (vgl. BRUNI und

PADOA, Gaz. chim. ital. **33**. I. 78; C. 1903. I. 1110) nahe kommt. — Kryoskopische Bestst. mit Cyclohexan sind leicht auszuführen und ergaben für *Bzl.*, C_6H_6 , die Zahlen 99–102 (Theorie 78), für *Phenol*, C_6H_5O , 240–316 (Theorie 94), für *Anilin*, C_6H_7N , 106–136 (Theorie 93), für *Pyridin*, C_5H_5N , $K_{P_{101}}$, 116°, 109–114 (Theorie 79), für *Cyclohexanol*, $C_6H_{11}O$, K_p , 161°, 775–1609 (Theorie 100), für *Cyclohexanon*, $C_6H_{10}O$, K_p , 155°, 461–527 (Theorie 98), für *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, K_p , 106–107°, 716–695 (Theorie 85), für *Thiophen*, C_4H_4S , K_p , 85°, 106–113 (Theorie 84), für *Pyrrol*, C_4H_5N , $K_{P_{100}}$, 129–130°, 73–113 (Theorie 67) und für *Pyrrolidin*, C_4H_9N , $K_{P_{101}}$, 85–87°, 73–111 (Theorie 71).

Alle diese Körper bilden auch, soweit sie untersucht sind, mit *Bzl.* feste Legg. Die beobachteten kryoskopischen Anomalien betrafen sämtliche Verbb., die eine gewisse Analogie in der chemischen Konstitution mit dem Cyclohexan zeigen. Bei Phenol und Cyclohexanol mit ihren auffallend großen Anomalien ist noch außerdem die Ggw. von Hydroxylgruppen die Ursache, die bekanntlich ganz allgemein, wenn in KW-stoffen gel., infolge Polymerisierungserscheinungen kryoskopische Anomalien bewirken. Jedenfalls geht aus den Unters. hervor, daß die Hauptbedingung, daß die verschiedenen Substanzen Mischkrystalle bilden können, nicht in dem chemischen Charakter, sondern in der Molekularstruktur besteht, daß hinsichtlich der Fähigkeit zusammenzukrystallisieren ein Fünfring einem Sechsring entspricht, und daß im allgemeinen in einer geschlossenen Kette die Gruppen $-CH_2-$ mit $-CHOH-$, $-CO-$, $-NH-$ und $-CH_2 \cdot CH_2-$ mit $-CH:CH-$, $-N:CH-$, $-NH-$ und $-S-$ ersetzt werden können, ohne daß darunter die Konfiguration des Moleküls leidet und die Fähigkeit von 2 Verbb., Mischkrystalle zu bilden. In einer offenen Kette macht sich der Einfluß einer Substitution meist mehr geltend. Die cyclischen und Kernverbb. vom Benzoltypus geben mit den entsprechenden völlig reduzierten, cyclischen Verbb. feste Legg., wenigstens wenn die ersteren in den letzteren gel. sind; im umgekehrten Falle scheint es nicht so zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 924–29. 1/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) BOTH-Cöthen.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle*. I. *Dihydroterpinen* = *Carvomenthen*; II. *Untersuchung des Pileoöls*; III. *Anlagerung von Halogenwasserstoff etc. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme*; IV. *Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens*. In Gemeinschaft mit Leisath hat Vf., anschließend an frühere Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4414; **40**. 751; C. 1907. I. 566. 964) über die Einw. von SS. auf Sabinen (I.), den Verlauf der Rk. bei Einw. von HCl auf das semicyclische Sabinen eingehender studiert, speziell um die Konstitution der entstehenden Verbb. aufzuklären, und um die von ihm aufgestellte Sabinenformel gegenüber Einwendungen KONDAKOWS zu stützen. — *Sabinemonohydrochlorid*, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Durch Einleiten von trockenem HCl in die Lösung von Sabinen in absol. Ä. unter Ausschluß aller Feuchtigkeit. K_p , 82 bis 86°; D^{20} , 0,970; $n_D = 1,482$; $\alpha_D = -0^\circ 15'$. — *Dihydroterpinen*, $C_{10}H_{18}$ (III.), durch Einw. von Na auf Sabinemonohydrochlorid in sd. Ä. K_p , 57–60°; D^{20} , 0,8184; $n_D = 1,4566$; $\alpha_D = +12^\circ 30'$. Die Drehung wechselt, je nachdem man stärker oder schwächer drehendes Monochlorid verwendet. Der Körper ist, wie *Dihydrolimonen* und *Dihydrophellandren*, identisch mit *Carvomenthen*. Dies beweist der Verlauf der Oxydation mit $KMnO_4$, bezw. Ozon, wobei eine *Ketosäure* $C_{10}H_{16}O_2$, bezw. ein *Ketoaldehyd* $C_{10}H_{14}O_2$ (IV.) entsteht. Letzteren gewinnt man auch durch Ozonisieren von Dihydroterpinen in *Bzl.* K_p , 119–125°; D^{20} , 0,9439; $n_D = 1,44962$. Bildet ein *Disemicarbason*, $C_{11}H_{14}O_2N_8$, vom F. 183°. — Die *Methylketosäure* $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus dem Ketoaldehyd durch Behandeln mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. K_p , 174–180°; D^{20} , 1,019; $n_D = 1,45662$. Das *Phenylhydrason* schm. bei 102°. Die S. ist identisch mit der von v. BAERER

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 32) aus dem Tetrahydrocarvon hergestellt. — Durch Behandlung mit Nitrosylchlorid liefert das Dihydroterpinen ein schön krystallisierendes *Dinitrosochlorid*, $(C_{10}H_{16}NOCl)_2$, vom F. 87°, welches mit Benzylamin ein *Nitrolamin*, $NOH : C_{10}H_{16} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, vom F. 107° bildet. — Zum Vergleich wurde das *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, mit Ozon oxydiert, wobei der *Ketoaldehyd* $C_{10}H_{16}O_2 = CHO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, entsteht. Kp. 122–124°; D^{20}_D 0,959; $n_D = 1,4453$; Drehung schwach links. Dieser liefert, mit $KMnO_4$ oxydiert, *Oxymenthylsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, deren *Semicarbasen* bei 162° schm. — Da im Sabinen zweifellos eine semicyclische, doppelte Bindung vorhanden ist, im Dihydroterpinen aber eine cyclische, doppelte Bindung, so ist die Anlagerung von HCl an Sabinen in trocknen Lösungsmitteln, sowie der weitere Abbau des Dihydroterpinens folgendermaßen zu formulieren:

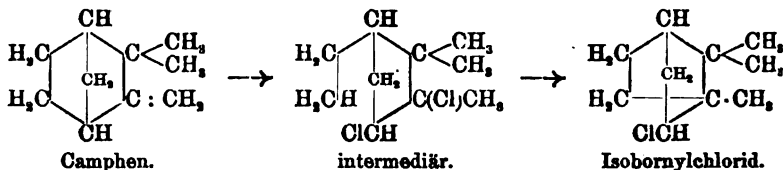


Wegen der analogen Verhältnisse beim Übergang des aktiven Linalools in das aktive Terpeneol ist die B. des gleichfalls optisch-aktiven Monochlorids, $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem aktiven Sabinen theoretisch sehr wichtig. Zur B. der in beiden Fällen erwarteten, optisch-inaktiven, intermediären Prodd. kommt es wahrscheinlich nicht, da sofort 1 Mol. HCl abgespalten wird. — Das Monohydrochlorid geht sehr leicht in das *Dihydrochlorid* (II.) vom F. 54° über, u. dieses, sowie auch das Monohydrochlorid, liefert durch Abspaltung der HCl *Terpinen*. Das beweist die cyclische Natur der einen doppelten Bindung im Terpinen und zeigt ferner, daß sie sich an der gleichen Stelle befinden muß, wie sie in obiger Formel für Dihydroterpinen (III.) nachgewiesen wurde; denn auch das Monohydrochlorid liefert bei der HCl-Abspaltung mit guter Ausbeute Terpinen.

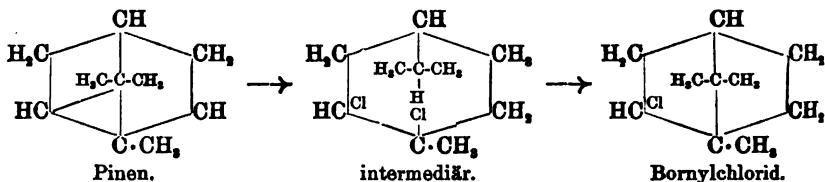
II. Untersuchung des Pileaöls. Im Anschluß an die früheren Unterss. von SCHIMMEL & Co. (*Halbjahresbericht*, Oktober 1906. 84; April 1907. 113; C. 1906. II. 1497; 1907. I. 1414) hat sich Vf. mit der Zus. eines ihm von der erwähnten Firma überlassenen, aus einer noch unbenannten Spezies der Gattung *Pilea* gewonnenen Rohöls näher beschäftigt und festgestellt, daß dasselbe neben geringen Mengen *Pinen* hauptsächlich *rechtsdrehendes Sabinen* enthält, das bisher vom Vf. nur im Sadebaumöl aufgefunden wurde. — Die Hauptfraktion des Rohöls von der Zus. $C_{10}H_{16}$ sd. von 167–168°; D^{20}_D 0,8402; $n_D = 1,46954$; $\alpha_D = +61^\circ 20'$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Prod. ein *Glykol* $C_{10}H_{16}O_2$; Kp. 150–154°; D^{20}_D 1,0332; $n_D = 1,48519$; Mol.-Refr. 46,97; hieraus geht das Vorliegen eines bicyclischen Terpens hervor. Das Glykol ist identisch mit dem aus Sabinen erhaltenen.

III. Anlagerung von Halogenwasserstoff etc. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme. Durch den inzwischen erbrachten Nachweis, daß beim Übergang des Sabinens in sein Monohydrochlorid Ringsprengung und Verschiebung der doppelten Bindung eintreten, werden nunmehr auch andere Rkk. in der Terpenchemie klarer. Während beim Sabinen sich 1 Mol. HCl an eine Brückenbindung, das zweite an die Doppelbindung anlagert, u. dann sekundär 1 HCl unter Schaffung einer doppelten Bindung abgespalten wird, findet z. B. in der *Camphen*-

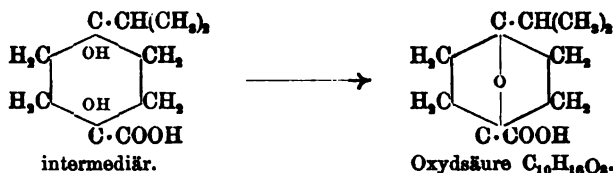
reihe zwar ebenfalls eine Anlagerung von je 1 Mol. HCl an die doppelte Bindung und eine Brückenbindung unter Ringsprengung statt, aber bei der Abspaltung der HCl entsteht dann ein neues Ringsystem:



Dasselbe gilt für den Übergang vom Pinen zum Bornylchlorid:

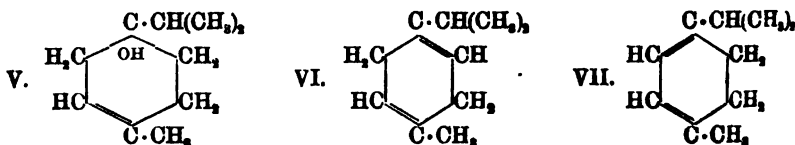


Ähnliche Erscheinungen bietet die *Oxydation* gewisser Terpene dar, bei welcher zwei OH-Gruppen an die doppelte Bindung gehen unter gleichzeitiger Anlagerung der Elemente des W. an eine Brückenbindung. Unter Abspaltung von W. entsteht dann ein neuer Ring oder eine Doppelbindung, bezw. die Wasserabspaltung findet zwischen zwei OH-Gruppen statt und führt zum Oxyd. — So liefert das Sabinen bei der Oxydation mit KMnO_4 , neben der α -Oxysäure, unter Umständen eine *Oxydsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ vom Kp. 140° . Das dritte O-Atom ist weder als OH-, noch als CO-Sauerstoff vorhanden. Der Vorgang ist folgender:

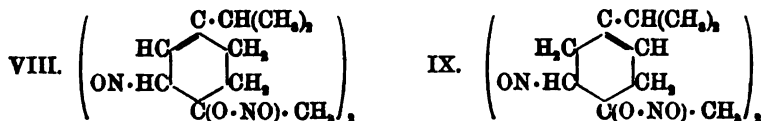


Den gleichen Reaktionsverlauf nimmt Vf., im Gegensatz zu MOYCHO und ZIENKOWSKY, für die B. der *Camphencamphersäure* aus dem semicyclischen *Camphen* an.

IV. Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens. Durch Verseifung des aus Sabinen und Ameisensäure hergestellten Formiats entsteht ein Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, der die größte Ähnlichkeit hat mit dem Origanol, welches Vf. als Hauptbestandteil im Majoranöl fand. Dem *Origanol* kommt demnach Formel V. zu, wie aus der Konstitution des Terpinenmonohydrochlorids, bezw. Dihydroterpinens hervorgeht. — Da, wie erwähnt, eine Doppelbindung des Terpinens endgültig festgelegt ist, so kommen alle dieser Tatsache widersprechenden Formeln in Wegfall, und es bleiben für die *Konstitution des Terpinens* nur die beiden Möglichkeiten, die in den Formeln VI. u. VII. ausgedrückt sind. Da durch die



Unters. von BRÜHL festgestellt ist, daß 1 Mol. mit einem konjugierten System von zwei doppelten Bindungen im allgemeinen eine Exaltation in der Molekularrefraktion von mindestens 1,0 aufweist, so hat Vf. die Molekularrefraktionen von zwei möglichst reinen *Terpinenen* bestimmt. Die beiden Proben zeigten folgende Daten: Kp. 176—179°; D^{20}_D 0,845; $n_D = 1,480$, bezw. Kp. 179—181°; D^{20}_D 0,846; $n_D = 1,4789$. Hieraus berechnet sich eine mittlere Mol.-Refr. von 45,6, während ein Terpen mit 2 Doppelbindungen 45,24 verlangt. Da diese Exaltation von 0,36 bei weitem nicht der für ein Terpen mit zwei benachbarten Doppelbindungen erwarteten entspricht, so ist unbedingt der Formel II. der Vorzug zu geben. Hierzu kommt, daß HARRIES und ANTONI (LIEBIGS ANN. 328. 104. 119 ff.; C. 1903. II. 244) ein Terpen der Formel III. dargestellt haben, welches die erforderliche Exaltation zeigt. Auch liefert dieses Terpen, im Gegensatz zum Terpinen, kein Nitrit mehr. In gutem Einklang mit der neuen Formel steht auch das chemische Verhalten des Terpinens. Während bei der Oxydation mit Ozon *Cymol* entsteht, tritt durch Einw. von Na u. Amylalkohol keine Hydrierung ein. Läge eine Konstitution nach der zweiten Formel vor, so müßte, wie beim Phellandren eine Hydrierung zu $C_{10}H_{18}$ vor sich gehen. — Von den beiden für *Terpinennitrit* in Betracht kommenden Formeln VIII. u. IX. bevorzugt WALLACH die erstere, während Vf. glaubt, daß auch



Formel IX. sehr wohl denkbar ist; allerdings ist dann bei der zur B. von Carvenon und Tetrahydrocarvylamin führenden Reduktion eine Umlagerung anzunehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2959—68. 22/6. [12/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

J. Kondakow und J. Schindelmeyer, Über Bornyl- und Fenchyl-derivate.

Die Arbeit untersucht die komplizierten Umlagerungen, welche bei der Behandlung der sekundären, hydroaromatischen Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren vor sich gehen. Das *Acetat des l-Borneols* (aus dem Öl von *Abies sibirica*) wurde 3 Stdn. bei 125° mit HCl-Essigsäure behandelt. Es entstand reines *Chlorwasserstoffpinen*. Krystalle aus A., F. 124°. Optisch-inaktiv. Diese Verb. ist also ein echtes Bornylchlorid. *Fenchylalkohol*, bei dem jetzt der F. 47° beobachtet wurde, und dessen wechselnde Daten für F. und $[\alpha]_D$ nach Ansicht der Vff. auf eine Beimengung von Fenchon zurückzuführen sind, wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° in *Fenchylacetat* übergeführt. Kp.₁₂. 91—91,5°, D^{20}_D 0,972, $[\alpha]_D = -63,4^\circ$. Wandelt sich mit Chlorwasserstoffsäure bei 125—130° in das *Chlorid* um. Kp.₁₁. 68—74°, D^{20}_D 0,952. Optisch-inaktiv. Liefert mit alkoh. KOH nur wenig inaktives Fenchon; die Hauptmenge bleibt unverändert. Das so erhaltene beständige Chlorid hat den Kp.₁₁. 76—78° und ist inaktiv. Es reagiert nicht mit Silbernitrat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 529—38. 14/6. [April.] Dorpat.) POSNER.

J. Kondakow, *IsOfenchylalkohol und seine Derivate*. Der *IsOfenchylalkohol* stellt ein Gemenge eines festen und eines fl. Alkohols dar, deren Natur noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt ist. Die Ester der Ameisen-, Essig- und Baldriansäure, die aus einem Fenchon vom Kp. 152—159° erhalten wurden, gaben bei der Zersetzung einen festen Alkohol vom F. 61,5° und $[\alpha]_D = +45^\circ 40'$. Zur Darst. größerer Mengen wurde das Acetat benutzt. Sowohl ein linksdrehendes, wie ein inaktives Acetat ergaben einen *IsOfenchylalkohol* von etwa der gleichen Linksdrehung $[\alpha]_D^{17} = -8,07$ bis $-6,31^\circ$. Behandelt man einen inaktiven *IsOfenchyl-*

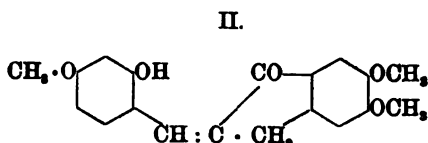
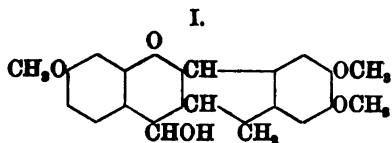
alkohol mit PCl_5 , so erhält man ein linksdrehendes *Chlorid*, das mit alkoh. KOH hauptsächlich den Alkohol regeneriert und nur wenig Fenchon liefert. Mit alkoh. AgNO_3 spaltet es nahezu alles Cl ab; mit W. liefert es unter Abspaltung des ganzen Cl festen Isofenchylalkohol vom F. 61,5–65°. Das Chlorid ist demnach struktidentisch mit *Chlorwasserstofffenchon*. Zum Schluß wendet sich Vf. gegen einige neuere Ausführungen von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 439; C. 1907. I. 724). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 539–48. 14/6. [April.] Dorpat.) POSNER.

Annie Homer, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin*. (Kurses Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 66.) DEWAR u. JONES (Journ. Chem. Soc. London 85. 212; C. 1904. I. 939) erhielten aus Nickelcarbonyl und Naphthalin in Ggw. von AlCl_3 einen KW-stoff, den sie für identisch mit dem von BISCHOFF durch Behandlung von Naphthalin mit CH_3Cl in Ggw. von AlCl_3 erhaltenen KW-stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ hielten. Es ergibt sich nun bei der Nachprüfung dieser Verss., daß der in Frage stehende KW-stoff ausschließlich durch die kondensierende Wrkg. des AlCl_3 auf Naphthalin entsteht und identisch ist mit FRIEDEL u. CRAFTS β, β -Dinaphthyl $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$. Die Wrkg. des AlBr_3 ist die gleiche. — Eine Mischung äquimolekularer Mengen AlCl_3 und Naphthalin wird, vor Feuchtigkeit geschützt, 1–3 Stunden auf 100° erwärmt. Das teerige Prod. wird mit W. und HCl behandelt und dann entweder durch Filtrieren oder Ausziehen mit Bzl. in die festen und fl. Bestandteile zerlegt. Die abfiltrierten oder aus Bzl. erhaltenen festen Anteile werden bei 10 mm fraktioniert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen werden. I. Kp. 215–225°; II. 250–300°; III. über 300°. Aus I. wird ein KW-stoff $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ isoliert, welcher mit HNO_3 zu einer *Naphthalincarbonsäure*, F. 204–208°, oxydiert wird und daher als ein Homologes des Naphthalins, *Tetramethylnaphthalin* oder *Diäthyl-naphthalin*, anzusehen ist. II. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 181°; die Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ wird durch die Analyse des *Pikrates*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}$, bewiesen. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht je nach der Menge des Oxydationsmittels β, β -Di- α -naphthochinon oder β -Naphthyl-naphthochinon. — Die III. Fraktion ist ein rotes Harz mit grüner Fluorescenz, die besonders in den Lsgg., auch bei sehr starker Verdünnung, zu beobachten ist. Die Analyse der Substanz, der Nitroderivate und des Nitrooxydationsprod. sprechen für die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$. Diese könnte als ein Homologes des Dinaphth-anthracens, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ (RUSSIG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 30; C. 1900. II. 677) gedeutet werden, dessen anthracenoide Bindung die intensive Fluorescenz erklären würde; daß Seitenketten vorhanden sind, folgt aus der B. der Nitrocarbonsäure. Die B. der Verb. könnte so erklärt werden, daß AlCl_3 aus Naphthalin wie aus Benzol zunächst Homologe erzeugt; neben dem oben beschriebenen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ wäre dann Trimethylnaphthalin als Zwischenprod. anzunehmen, daß nach der Gleichung kondensiert würde:



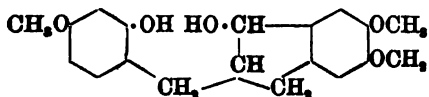
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ gibt bei 6tägiger Einw. von 6 Tln. rauch. HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes *Nitroprod.* $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2$, das, aus Chlf. mit PAe. gefällt, bei 167° schm.; h. konz. HNO_3 erzeugt die *Carbonsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — Der Rückstand von der Dest. ist ein nichtflüchtiges, rötliches Pulver, das bei 190–200° dunkel wird und bei höherer Temperatur in einen Teer übergeht. Analyse und Mol.-Gew.-Best. erweisen den Körper als $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$; er reagiert in CCl_4 mit Br unter B. von Br-Substitutionsprodd., deren Zus. die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$ bestätigen: es werden $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Br}_2$, $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Br}_4$ und $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Br}_6$ analysiert. (Journ. Soc. Chem. London 91. 1103–14. Juni. Cambridge. Chem. Lab. d. Univ.) FRANZ.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Brasilin und Hämatoxylin*. VII. Teil. *Synthese von Derivaten des Hydrindens, welche mit Brasilin und Hämatoxylin nahe verwandt sind.* (Kurses Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 882.) (Vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 81. 1057; C. 1902. II. 750.) Nachdem durch die Spaltung des Trimethylbrasilins in *p*-Methoxysalicylaldehyd u. 1-Oxy-5,6-dimethoxyhydrinden die Konstitution I. bewiesen war, werden nun Vers. zu Synthesen ähnlicher Körper beschrieben. Aus *Veratrumaldehyd* und *Piperonal* werden nach KIPPING (Journ. Chem. Soc. London 65. 480; C. 94. II. 92) die entsprechenden 1-Hydrindone dargestellt, welche ebenfalls nach KIPPING mit

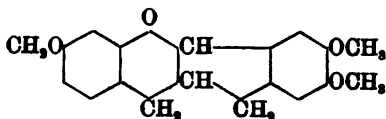


Salicylaldehyd oder *p*-Methoxysalicylaldehyd kondensiert werden; die Kondensationsprodd. gehen nach der Reduktion durch Abspaltung von H_2O in die gesuchten Hydrindochromane über; so geben *p*-Methoxysalicylaldehyd und 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon (aus *Veratrumaldehyd*) 2'-Oxy-4',5,6-trimethoxy-2-benzal-1-hydrindon (II), das mit Natriumamalgam zu 1,2-Dioxy-4',5,6-trimethoxy-2-benzylhydrinden (III.) redu-

III.

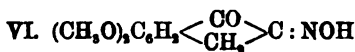
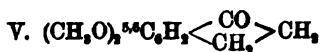


IV.



ziert wird, dessen Anhydrid 4',5,6-Trimethoxy-1,2-hydrindochroman (IV.) vom Trimethylbrasilin nur durch einen Mindergehalt von O unterschieden ist.

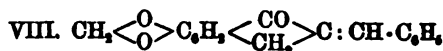
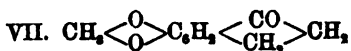
Experimentelles. Zur Darst. größerer Mengen *Veratrumaldehyd* mischt man 250 g *Vanillin* in 750 ccm Methylalkohol mit 70 g NaOH in möglichst wenig W. und fügt 250 g Methylsulfat hinzu; nach Beendigung werden noch 200 g Methylsulfat hinzugegeben, wobei durch Zusatz von kleinen Mengen 50%ig. NaOH die Lsg. dauernd alkal. gehalten wird; durch Verdünnen mit 6—7 Vol. W. wird der Aldehyd abgeschieden. Durch Kondensation des *Veratrumaldehyds* (100 g) mit Essigester (200 g) in Ggw. von fein verteiltem Na (20 g) erhält man die 3,4-Dimethoxyzimtsäure (PERKIN, SCHIESS, Journ. Chem. Soc. London 85. 164; C. 1904. I. 723), welche in schwach alkal. Lsg. mittels Na-Amalgam zu 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, reduziert wird. Diese S. geht durch Einw. von P_2O_5 oder durch Kondensation ihres Chlorids in Ggw. von Aluminiumchlorid in 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon über. Zur Ausführung der letzteren Rk. überschiebt man 20 g der S. mit 10 ccm PAe. und fügt 25 g PCl_5 hinzu; nach Beendigung der HCl-Entw. gießt man die Lsg. in 200 ccm PAe., trennt das $POCl_3$ ab, filtriert u. gibt zum Filtrat 25 g $AlCl_3$; man erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad, kühlt ab, vers. mit A., gibt W. hinzu und extrahiert mit Ä. $C_{11}H_{12}O_5$ (V.) bildet farblose Prismen aus Ä., F. 115°, ll. in A., wl. in Ä., fast unl. in PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Besser gewinnt man die Verb., wenn man 40 g der



S., in 300 ccm sd. Bal. gel., allmählich unter Umschütteln mit 200 g P_2O_5 behandelt; man kocht dann 2—3 Stdn., vers. mit Eis und äthert aus. — Isonitroso-5,6-dimethoxy-1-hydrindon, $C_{11}H_{11}O_4N$ (VI.), aus 5 g des Hydrindons in 15 ccm Methyl-

alkohol, 7 g Isoamylnitrit u. 3 ccm HCl, bildet gelbe Nadeln aus A. oder Eg., bei 240° Zers., in verd. KOH mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe l.; aus letzterer wird es durch W. unverändert gefällt; gibt in A. mit FeCl₃ eine orange Färbung, die sich beim Erwärmen vertieft, beim Erkalten wieder abschwächt. 3 g Isonitrosoverb., in 200 ccm Ä. suspendiert, werden durch 10 g PCl₅ in 2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenyllessigsäure, C₁₁H₁₁O₆ = (CH₃O)₂C(CO₂H)C₆H₃·CH₂CO₂H, übergeführt, welche auch aus Trimethylbrasilin erhalten wurde. Die entsprechende 2-Carboxyphenyllessigsäure (Homophthalsäure) entsteht analog aus Isonitroso-1-hydrindon (KIPPING). — *m*-Hemipinsäure, C₁₀H₁₀O₆ + 2 H₂O = (CH₃O)₂C^{4,5}C₆H₂(CO₂H)₂^{1,2}, entsteht aus 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon bei der Oxydation von 3 g mit 12 g HNO₃ in 36 ccm W. oder durch Oxydation der Isonitrosoverb. in alkal. Lsg. mit KMnO₄.

Methylendioxyrimidsäure, CH₂:O:C₆H₄:CH:CH·CO₂H (vgl. BAUDE, REYCHLER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 515; C. 97. II. 270) wird aus 100 g Piperonal, 180 g Essigester und 18 g Na erhalten und mit Na-Amalgam zu Piperonylpropionsäure, F. 87–88°, reduziert. Die Umwandlung der letzteren in 5,6-Methylendioxy-1-hydrindon erfolgt über das Chlorid mit AlCl₃, oder besser durch Einwirkung von P₂O₅. C₁₀H₈O₄ (VII.) bildet farblose Prismen aus Ä., F. 160°, ll. in A., Essigester, sd. Bzl., wl. in PAe.; löst sich in H₂SO₄ mit cherryroter Farbe; gibt beim Kochen mit verd. H₂SO₄ einen sich beim Erkalten abscheidenden roten Körper, bei langem Kochen entsteht ein blauer Körper. 5,6-Methylendioxy-1-hydrindonoxim, C₁₀H₈O₄N, aus dem



Hydrindon in Methylalkohol, NH₄OH·HCl und KOH, bildet Prismen aus Methylalkohol, bei 246° Zers. Isonitroso-5,6-methylendioxy-1-hydrindon, C₁₀H₈O₄N, aus 10 g Hydrindon in 30 ccm sd. Methylalkohol, 15 g Isoamylnitrit und 5 ccm HCl, bildet gelbe Nadeln aus A., bei 230° Zers., und ist der Dimethoxyverb. sehr ähnlich. — 2 g 5,6-Methylendioxy-1-hydrindon u. 3 g Benzaldehyd kondensieren sich in Ggw. von wenig alkoh. KOH zu 5,6-Methylendioxy-2-benzal-1-hydrindon, C₁₇H₁₄O₆ (VIII.), gelbe Prismen aus A., F. 200°. Aus Isonitroso-5,6-methylendioxy-1-hydrindon erzeugt PCl₅ 2-Carboxy-4,5-methylendioxyphenyllessigsäure, C₁₀H₈O₆ = CH₂:O:C₆H₃(CO₂H)·CH₂·CO₂H, Nadeln aus W., F. 236° (Zers.). Oxydation des Hydrindons (5 g) mit HNO₃ (20 g) und W. (60 ccm) führt zu Hydrastsäure, C₉H₆O₆ = CH₂:O:C₆H₃(CO₂H)₂.

Kocht man 10 g 1-Hydrindon, 10 g Salicylaldehyd und 4 g KOH in 50 ccm Methylalkohol 20 Min. lang, so erfolgt die Kondensation zu 2'-Oxy-2-benzal-1-hydrindon, C₁₆H₁₂O₄, kanariengelbe Nadeln aus A., F. 206° (Zers.), gibt in A. mit FeCl₃ Gelbfärbung; löst sich in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe, beim Erwärmen fluoresciert die Lsg. violett; zerfällt beim Erhitzen mit W. auf 150° in die Komponenten. Die K-Verb., K·C₁₆H₁₂O₄, bildet rote Krystalle mit grünem Schimmer aus alkoh. Lsg. beim Verdünnen mit W. — 2'-Acetoxy-2-benzal-1-hydrindon, C₁₈H₁₄O₅, fast farblose Nadeln aus A., F. 150°, entsteht beim Erwärmen der K-Verb. (5 g) mit Essigsäureanhydrid (20 ccm) in 5 Min.; liefert mit Br in CS₂ das Dibromid, C₁₈H₁₄O₅Br₂ (IX),



farblose Nadeln aus A., F. 159°, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure amorphe Prodd. gibt. — 2'-Benzoxy-2-benzal-1-hydrindon, C₂₂H₁₆O₅, aus dem Hydrindon u. Benzoylchlorid in Ggw. von NaOH, gelbliche Nadeln aus A., F. 149°. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und KOH wird das 2'-Oxy-2-benzal-1-hydrindon in Salicylaldehydoxim und 1-Hydrindonoxim gespalten. Aus seiner Lösung in H₂SO₄ fällt nach längerem Stehen eine Sulfosture, deren K-Salz,

$C_{16}H_{11}O_4SO_3 \cdot K$ aus A. in Nadeln krystallisiert. Die Reduktion mit Na-Amalgam wird so ausgeführt, daß 5 g Hydrindon in 50 ccm Methylalkohol mit 2 g KOH gel. und mit 200 ccm W. verd. werden; dann behandelt man mit 200 g 3%ig. Na-Amalgam unter starkem Umrühren und gibt noch zweimal nach je 1 Stde. 100 g Amalgam hinzu, wobei zeitweilig mit HCl vorsichtig neutralisiert wird; schließlich wird sauer gemacht, ausgeäthert, eingedampft, nach dem Krystallisieren auf Ton gestrichen, wieder in Ä. gel., mit Tierkohle behandelt und eingeeengt. Das entstandene *1,2'-Dioxy-2-benzylhydrindon*, $C_{16}H_{11}O_4$, bildet kleine Kugeln von Nadeln aus Ä., F. 143°, welche ll. in den meisten Mitteln sind. Läßt man auf 2 g davon 10 ccm Acetylchlorid 10 Min. lang einwirken, so bildet sich unter Austritt von H_2O *1,2-Hydrindochroman*, $C_{16}H_{14}O$, Prismen aus A., F. 61°; es scheint bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimieren, ist unl. in sd. KOH, löst sich in H_2SO_4 farblos. — Kondensiert man 2 g *Salicylaldehyd* und 2 g *Hydrindon* in 35 ccm A. mit 30 ccm konz. HCl, die mit 30 ccm W. verd. sind, indem man die Mischung drei Wochen stehen läßt, so bildet sich *Verb.* $C_{16}H_{16}O_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 206°, die aus 1 Mol. Salicylaldehyd und 2 Mol. Hydrindon unter Austritt von $2H_2O$ entstanden ist; ihre Leg. in konz. H_2SO_4 ist gelb mit intensiver blauer Fluorescenz.

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzal-1-hydrindon, $C_{17}H_{14}O_5$, aus 5 g *p-Methoxysalicylaldehyd* und 5 g *1-Hydrindon* bei einstdg. Erwärmen mit 5 g KOH in Methylalkohol, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 220° (Zers.); sein *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_4$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten, bildet gelbe Nadeln aus A., F. 155°. Durch Reduktion mit Na-Amalgam erhält man *1,2'-Dioxy-4'-methoxy-2-benzylhydrindon*, $C_{17}H_{16}O_5$, Nadeln aus Ä., F. 152–154°, aus dem beim Kochen mit Eg. während 10 Min. H_2O abgespalten wird unter B. von *1,2-Hydrindo-4'-methoxychroman*, $C_{17}H_{16}O_3$, dicker Sirup, der bei 0° fest wird und unl. in sd. verd. KOH ist. — *2',4'-Dioxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{16}H_{11}O_5$, entsteht in Ggw. von Alkali nur in geringer Menge; man gewinnt es, wenn man 5 g *p-Oxysalicylaldehyd* (β -Resorecyaldehyd) und 5 g *1-Hydrindon* in 25 ccm Eg. löst u. unter Eiskühlung eine gesättigte Leg. von HCl in Eg. allmählich hinsuffigt und 2 Stdn. lang einen langsamen Strom von HCl einleitet; es bildet orangebraune Platten aus Methylalkohol, die sich bei 180° dunkel färben und bei 210° zers., löst sich in KOH purpurrot, in H_2SO_4 gelb, beim Erwärmen mit grüner Fluorescenz. Bei der eben beschriebenen Bildung scheidet sich das Kondensationsprodukt als roter Nd. des durch W. zers. *Chlorhydrats*, $C_{16}H_{11}O_5 \cdot HCl$, ab, welches gewöhnlich amorph ist, einmal aber in dunkelroten Krystallen erhalten wurde. [Die B. solcher Chlorhydrate wird durch anwesende Methoxyle sehr begünstigt; ihre Konstitution könnte durch die B. eines Oxoniumsalses in der CO-Gruppe erklärt werden; möglicherweise ist aber die rote Farbe der Chlorhydrate auf eine tiefere Veränderung bei der Anlagerung von HCl zurückzuführen.] — *2',4'-Dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{14}O_6$, wird entweder durch Methylierung der eben beschriebenen Dioxyverb. mittels Methylsulfat in Ggw. von Alkali, oder durch Kondensation von *2,4-Dimethoxybenzaldehyd* mit *1-Hydrindon* in Ggw. von KOH erhalten; gelbe Prismen aus A., F. 127°.

6-Methoxy-2-benzal-1-hydrindon, $C_{17}H_{14}O_5$, aus Benzaldehyd und *6-Methoxy-1-hydrindon* (aus *p-Methoxy- β -phenylpropionsäure* mittels P_2O_5) in A. in Ggw. von KOH, gelbe Nadeln aus A., F. 134°. — *2'-Oxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_6$, aus 5 g Salicylaldehyd u. 5 g 5,6-Dimethoxyhydrindon in A. bei $\frac{1}{4}$ -stünd. Erwärmen mit konz. KOH (5 g), gelbe Nadeln aus A., bei 211° beginnende Zers., F. 225° (unter lebhafter Zers.); l. in Alkali, ebenso mit gelber Farbe in konz. H_2SO_4 . Seine *K-Verb.* $C_{18}H_{16}O_4K$, scheidet sich aus A. auf Zusatz von W. in siegelroten Krystallen ab. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{16}O_4 \cdot HCl$, scheidet sich beim Sättigen der alkoh. Leg. mit HCl in roten Nadeln ab, die im Vakuum über KOH HCl verlieren;

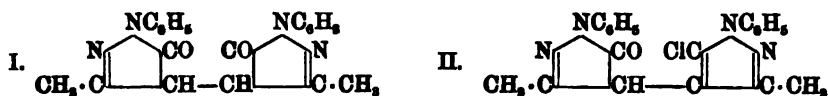
W. bewirkt langsame Spaltung. Das *Acetylderivat*, $C_{22}H_{18}O_5$, bildet schwach gelbliche Nadeln aus Alkohol, F. 180°. — *1,2'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-bensylhydrindon*, $C_{18}H_{16}O_4$, aus 2'-Oxy-5,6-dimethoxy-2-bensal-1-hydrindon durch Reduktion mit Na-Amalgam, Nadeln aus PAe. und Ä., F. unscharf bei 130°, ll. in Ä., A., Chlf., wl. in PAe.; l. in Alkalien. Bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit Eg. erfolgt unter Austritt von H_2O B. von *5,6-Dimethoxy-1,2-hydrindochroman*, $C_{18}H_{16}O_3$, Flocken kleiner Nadeln aus Chlf. + PAe., sintert bei 110°, F. ca. 120°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in PAe.; unl. in KOH. — *2'-Oxy-5,6-methylenedioxy-2-bensal-1-hydrindon*, $C_{17}H_{14}O_4$, aus 6 g Salicylaldehyd und 9 g 5,6-Methylenedioxyhydrindon in A. beim $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit konz. wss. KOH (4 g), gelbe Nadeln aus viel A., bei ca. 250° Zers. Das *Acetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_5$, entsteht bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Digerieren mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Natriumacetat und bildet gelbe Nadeln aus A., F. 199°. — *2',4'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-bensal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_6$ + $2H_2O$, aus β -Resorecyaldehyd und 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon durch Kondensation mit HCl (vgl. oben) in Eg.; das sich abscheidende Gemisch der Chlorhydrate des Ketons u. einer Pyranolbase wird mit Natriumacetat behandelt und zum Lösen der Pyranolbase mit Eg. gewaschen; das Hydrindon krystallisiert in Schuppen aus sehr viel A., bei ca. 240° Zers.; das W. wird erst bei ca. 150° ausgetrieben, wobei bereits langsame Zers. der Substanz erfolgt. Die *Diacylverb.*, $C_{22}H_{18}O_7$, entsteht in bekannter Weise u. bildet farblose Nadeln aus A., F. 193°. — *2'-Oxy-4',5,6-trimethoxy-2-bensal-1-hydrindon*, $C_{19}H_{18}O_6$, aus 5 g p-Methoxysalicylaldehyd und 5 g 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon in Methylalkohol bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit 4 g KOH in Methylalkohol, gelbliche Prismen aus Isoamylalkohol, bei 240° Zers. *K-Verb.*, $C_{19}H_{17}O_6K$, orangegelbe Nadeln aus verd. A. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{18}O_6 \cdot HCl$, aus der Lsg. des Hydrindons in Eg. beim Sättigen mit HCl, karmesinrote Nadeln, welche durch W. nur langsam zers. werden. *Acetylverb.*, $C_{21}H_{20}O_7$, gelbliche Prismen aus A., F. 175°; ihre Lsg. in Chlf. absorbiert Br unter B. eines eigentümlichen roten *Dibromids*, $C_{21}H_{20}O_7Br_2$, welches beim Kochen mit Methylalkohol in eine *Brommethoxyverb.*, $C_{22}H_{22}O_7Br$, gelbe Nadeln, bei ca. 270° Zers., übergeht (vgl. A. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 35; C. 1906. I. 673). — *1,2'-Dioxy-4',5,6-trimethoxy-2-bensylhydrindon*, $C_{19}H_{20}O_6$, wird erhalten, wenn man die eben erwähnte K-Verb., in b. W. gel., auf dem Wasserbade mit einem großen Überschuß an Na-Amalgam reduziert u. durch häufigen Zusatz von Essigsäure die Lsg. immer nur schwach alkal. hält; nach dem Fällen mit Essigsäure wird es durch Fällen mit PAe. aus Bzl. gereinigt; frisch bereitet, löst es sich leicht in KOH, geht aber leicht in *4',5,6-Trimethoxy-1,2-hydrindochroman* über. Zur vollständigen Umwandlung erwärmt man es $\frac{1}{2}$ Stde. mit Eg. $C_{19}H_{20}O_6$ wird durch Fällen seiner alkoh. Lsg. mit W. gereinigt, wobei es sich in Flocken abscheidet, welche aus kleinen Nadeln zu bestehen scheinen. Bei dieser Rk. wurde einmal ein Nebenprod., F. 115°, beobachtet. — *2',4',5,6-Tetramethoxy-2-bensal-1-hydrindon*, $C_{20}H_{20}O_6$, entsteht entweder durch Methylierung der entsprechenden 2',4'-Dioxyverb. mit Methylsulfat oder durch Kondensation von Dimethyl- β -resorecyaldehyd mit 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon in Ggw. von KOH; gelbe Prismen aus A., F. 189°. — *2',4',5,6-Tetramethoxy-2-bensyl-1-hydrindon*, $C_{20}H_{22}O_6$, aus der letzten Verb. durch Reduktion mit Na-Amalgam, wird durch Fällen aus Bzl. mit PAe. gereinigt, löst sich in konz. H_2SO_4 mit Purpurfarbe auf, welche mit W. blau wird, und liefert ein krystallisiertes Oxim. — Ferner wurden folgende Kondensationsprodd. des 5,6-Dimethoxy-1-hydrindons in Ggw. von KOH dargestellt: *5,6-Dimethoxy-2-bensal-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_3$, F. 174°. — *5,6-Dimethoxy-2-anisal-1-hydrindon*, $C_{19}H_{18}O_4$, F. 188°; sein *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{18}O_4 \cdot HCl$, aus der Eg.-Lsg. des Hydrindons beim Sättigen mit HCl, orangefarbene Flocken von kleinen Nadeln. — *5,6-Dimethoxy-2-veratral-1-hydrindon*, $C_{20}H_{20}O_5$, F. 193°. — *5,6-Dimethoxy-2-piperonal-1-hydrindon*, $C_{19}H_{18}O_5$, F. 245°. Letztere Verb. entsteht so leicht, daß es

sich vielleicht empfiehlt, Piperonal anstatt Benzaldehyd als Reagens auf die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$ zu verwenden. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1073—1103. Juni. Manchester. Victoria-Univ.)
FRANZ.

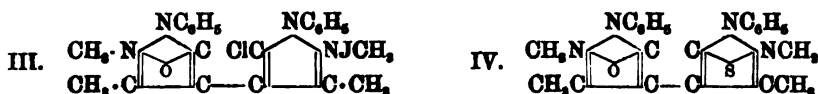
L. Marchlewski, *Ein weiterer Beweis der chemischen Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 57—59. — C. 1907. I. 1044.)
BLOCH.

K. Feist, *Über Columbin.* Vf. betont gegenüber ULRICH u. FREY (LIEBIGS Ann. 351. 363. 372; C. 1907. I. 1423. 1424), daß die wirksamen Bestandteile der Columbowurzel schon seit längerer Zeit durch GADAMER und seine Schöfner bearbeitet werden. Im Anschluß daran beschreibt er einige Verss. zur Molekulargewichtsbest. und Titration des Columbins, die noch kein eindeutiges Resultat ergaben. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 137. 2/3. 15/2. Breslau. Pharmaceut. Univ.-Inst.)
BLOCH.

A. Michaelis, Otto Rademacher u. Enoch Schmiedekampff, *Über die Pyrine des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons.* Es ist früher (LIEBIGS Ann. 339. 117; C. 1905. I. 1398) gezeigt worden, daß sich den Pyrazolonen eine Reihe von Verbb. anschließt, die als *Pyrine* bezeichnet werden. Von diesen Pyrinen erscheinen die des *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons* (I) von besonderem Interesse, da hier Verbb. möglich waren, deren beide Hälften die Reste zweier verschiedener Pyrine darstellten (gemischte Pyrine). Andererseits konnten beide Pyrazolonreste in dasselbe Pyrin übergeführt und so Bispyrine erhalten werden. Alle diese Verbb. ließen sich in der Tat darstellen.



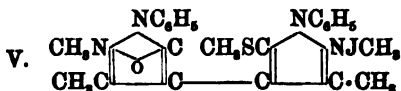
1. Gemischte Pyrine. Das als Ausgangsmaterial benutzte *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* wurde nach der Vorschrift von KNORR (LIEBIGS Ann. 238. 167) gewonnen und durch Übergießen mit alkoh. HCl in das Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$, übergeführt. Weißes Pulver. Zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm. — *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-5-chlorpyrazol* (II.). Aus 20 g Bisphenylmethylpyrazolon und 30 g POCl_3 am Rückflußkühler bei 140—150° (12 Stdn. oder länger). Nadeln aus viel A. oder aus Eg. + W.; F. 240°; wl. in Ä. und CHCl_3 , l. in Natronlauge und konz. Salzsäure. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{ClJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ (III.), entsteht, wenn man die vorstehende Verb. mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt



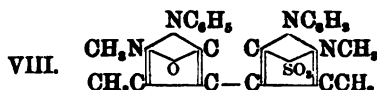
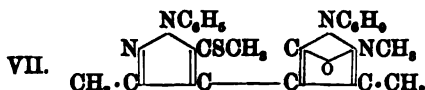
(wobei das Chlor teilweise durch Jod ersetzt wird) oder besser mit der doppelten Menge Dimethylsulfat im Reagensglas erhitzt, in W. gießt und mit Jodkalium versetzt. Der Pyrazolonrest geht hierbei in einen Antipyrinrest über. Blättchen aus h. W.; F. 203°; sl. in k., sl. in h. W. und in A., unl. in Ä. Liefert in A. mit Alkali Bisantipyrin. *Chlormethylat* (analog III.). Aus dem Jodmethylat mit AgCl. Weiße Nadeln; F. 213°; sl. in W. und A., unl. in Ä. ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{Cl}_2$), PtCl_4 . Entsteht mit ungenügenden Mengen Platinchlorid. Gelber Nd.; Prismen aus alkoh. HCl; F. 236°. — $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Entsteht mit überschüssigem Platinchlorid. Gelbe, krystallinische M. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.

Antichlorypyrin (IV.). Aus 5 g des Jodmethylats in h. W. mit 10 ccm Natrium-

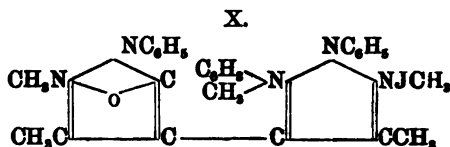
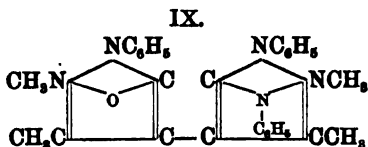
sulfhydratlsg. (15%, ig. Natronlauge mit H_2S gesättigt) auf dem Wasserbad. Weiße Nadeln aus A. + Ä. oder Krystalle mit 2 Mol. W. beim freiwilligen Verdunsten der wss. Lsg.; F. 225°; l. in W., A., Chlf., all. in SS., swl. in Ä. Gibt mit $FeCl_3$ rotbraune, mit SO_2 gelbe Färbung. — $C_{22}H_{22}N_4SO_2 \cdot 2HCl$. Sehr zerfließliche Nadeln. — $C_{22}H_{22}N_4SO_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$. Hellroter Nd. unl. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — *Jodmethylat* (V.). Beim Erhitzen von Antithiopyrin in Methylalkohol mit CH_3J . Sternförmig angeordnete Nadeln bei Zusatz von Ä.; F. 192°. — *Dibromid* (VI.). Aus Antithiopyrin und Brom in Chlf. Dunkelrot, kristallinisch.



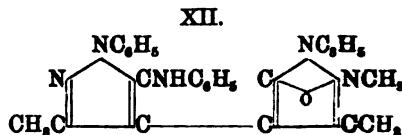
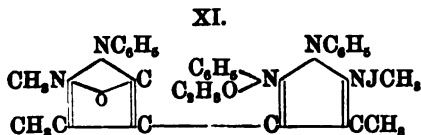
F. 189° unter Zers. — *Antipseudothiopyrin* (1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrimino-5-thiomethylpyrazol (VII.). Aus Antithiopyrinjodmethylat beim Destillieren im luftverd. Raum. Farblose Krystalle aus A.; F. 168°; unl. in W., l. in A. und Chlf., l. in konz. HCl; wird durch W. gefällt. — *Antithiopyrintrioxyd* (VIII.). Beim Erhitzen



einer wss. Lsg. des Pyrazolon-5-chlorpyrazoljodmethylats mit neutralem Kaliumsulfid im Rohr bei 130°. Derbe Krystalle mit 4 Mol. H_2O . — *Antianilopyrin* (IX.). Beim Erhitzen des Jodmethylats mit ca. 2 Mol. Anilin auf 100–110°. Gelbe Krystalle aus A. + W.; F. 215°; ll. in A., Chlf., wl. in Bzl., unl. in Ä. und Lg., wl. in W. (1 : 300). Die wss. Lsg. und das frisch mit Alkali gefällte Prod. sind farblos und repräsentieren vielleicht das Ammoniumhydrxyd. Stark basisch. Chlorhydrat, $C_{28}H_{27}N_4OCl_2$. Weiße Krystalldrüsen aus W.; F. 106°. — $C_{28}H_{27}N_4O \cdot H_2PtCl_6 \cdot 3H_2O$. Braunrote Prismen aus HCl-haltigem A., unl. in W. Zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm. — $C_{28}H_{27}N_4O_2 \cdot 2HAuCl_4 \cdot 4H_2O$. Gelbrote Krystalle aus HCl-haltigem A.; F. 117°. — $C_{28}H_{27}N_4O \cdot HgCl_2$. Weiße Blättchen aus A.; F. 157°. — Pikrat, $C_{28}H_{27}N_4O_6 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 228°; unl. in W. — *Jodmethylat* (X.). Entsteht beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit CH_3J .

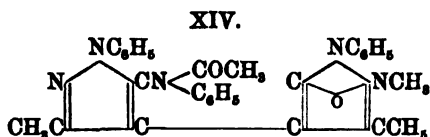
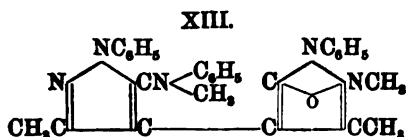


Wird mit Ä. gefällt. Harzige M., die allmählich fest wird. — Chloroplatinat des Chlormethylats, $C_{28}H_{27}N_4O \cdot CH_2Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Zers. sich in der Hitze, ohne zu schm. — *Jodbensylat*, $C_{28}H_{27}N_4O \cdot C_6H_5CH_2J$. Beim Erwärmen mit Bensylchlorid und Umsetzen des Chlorbensylats in wss. Lsg. mit KJ. Farblose Krystalle aus A.; F. 126°; ll. in A. u. h. W. — *Jodacetylal* (XI.). Beim Erwärmen des Antianilopyrins mit Acetylchlorid u. Umsetzen der wss. Lsg. des öligen Chloracetylats mit KJ. Farblose Prismen aus W. oder A.; F. 116°.



1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrimino-5-anilinopyrazol (XII). Beim Erhitzen des Anti-

anilopyrins mit Salmiak oder dessen Chlorhydrats oder aus den Jodmethylen des Bisphenylmethylpyrazolonchlor- oder -jodpyrazols mit 2 Mol. Anilin auf 180–200°. Weiße Blättchen aus A.; F. 240°; ll. in A., Chlf., unl. in W., Ä., Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ Gelbfärbung. — (C₂₂H₂₂N₂O, HCl), PtCl₄. Gelbe Krystalle aus A. Zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm. Liefert mit Jodmethyl ein nicht krystallisierendes Salz, aus dem NaOH Antianilopyrin fällt. — *Antipseudoanilopyrin* (1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-methylanilinopyrazol (XIII). Beim Erhitzen des Antianilopyrinjodmethylenats im Vakuum. Farblose Krystalle aus A.;

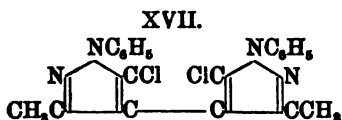


F. 101°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., unl. in W., ll. in verd. SS. — (C₂₂H₂₂N₂O, HCl), PtCl₄, 4H₂O. Gelbrote Nadeln. Zers. sich, ohne zu schm. — 1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-acetylanilinopyrazol (XIV). Aus dem Jodacetyl des Antianilopyrins durch Erhitzen. Weiße Blättchen aus A.; F. 238°; wl. in A., unl. in W. — *Antiminopyrin* (XV). Aus dem Jodmethyl des Bisphenylmethylpyrazolonchlor- oder -jodpyrazols beim Erhitzen mit konz. NH₃ im Rohr auf 130–140°. Blättchen aus A.; F. 259–260° unter Bräunung; ll. in W., A., Chlf. Starke Base. Absorbiert CO₂. — C₂₂H₂₂N₂O, H₂PtCl₆, H₂O. Gelbrote Prismen aus A. Zers. sich, ohne zu schm. — 1-Phenyl-3-methyl-4-antipyrino-5-aminopyrazol (XVI). Aus dem Jodmethyl

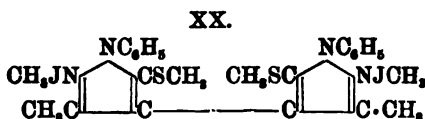
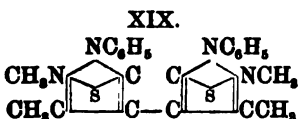


des Bisphenylmethylpyrazolon-5-jodpyrazols mit NH₃ im Rohr bei 250° (10 Stdn.). Weiße Nadeln aus Essigester; F. 220°; ll. in A., Chlf., wl. in W., ll. in verd. SS. *Acetylverb.* C₂₂H₂₂N₂O₂ entsteht mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln; F. 237°; wl. in Wasser.

2. Bispyrina. Als Ausgangsmaterial diente *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (XVII). 20 g Bisphenylmethyl-5-pyrazolon u. 30 g POCl₃ werden 12 Stdn. auf 170° erhitzt. Weiße Nadeln aus A.; F. 160°; ll. in Chlf., swl. in A., unl. in NaOH, l. in konz. HCl; wird durch W. wieder gefällt. — *Jodmethylat* (XVIII).



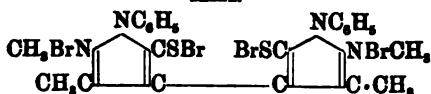
Wird analog dem Jodmethylat des Pyrazolon-5-chlorpyrazols dargestellt. Blättchen aus W.; F. 205°. Enthält 3 Mol. W., von denen eins sehr fest haftet. — *Chlor-methylat* (*Bisantipyrrinchlorid*) (analog XVIII). Aus dem Jodmethylat in wss. Lsg. mit AgCl. Weiße Krystalle aus A. + Ä.; F. 225°; sl. in W. Enthält 1 Mol. W. — *Bisthiopyrin* (XIX). Aus vorstehendem Jodmethylat analog dem Antithiopyrin.



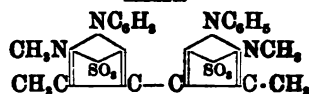
Weiße Krystalle; F. 237°; wl. in Wasser, sl. in h. A. und Chlf., ll. in verd. HCl.

FeCl_3 gibt gelbliche Färbung, SO_2 einen gelben Nd. — $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Braunroter Nd. Zers. sich, ohne zu schm. — *Jodmethylat* (XX.). Aus dem Biethiopyrin beim Erwärmen mit CH_3J in A. Weiße Prismen aus A. + Ä.; F. 234°. Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus W.; F. 154°. Analog wird das *Chlorbensoylat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, F. 134°. — *Tetrabromid* (XXI.). Aus Biethiopyrin in Chlf. mit Brom. Rote, krystallinische M.; F. ca. 133°; ll. in Chlf. und Ä. *Tetrachlorid* erstarrt schwierig und zerfließt an der Luft. — *Biethiopyrintrioxyd* (XXII.). Durch Einleiten von Chlor in die wss. oder essigsaure Lsg. von Biethiopyrin. Derbe Krystalle aus

XXI.

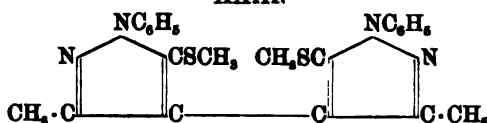


XXII.

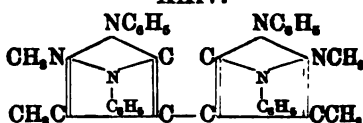


verd. Eg. Zers. sich, ohne zu schm., wl. in W. und A., ll. in Eg. — *Bispseudothiopyrin* (XXIII.). Aus dem Jodmethylat des Biethiopyrins beim Erhitzen und Destillieren im Vakuum (200°). Farblose Krystalle aus verd. A.; F. 124°; l. in A., unl. in W., l. in konz. Salzsäure und Eg. Bei der Oxydation der essigsauren Lsg. mit KMnO_4 entsteht das *Sulfon* $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_4$. Weiße Blättchen; F. 149°. — *Bisanilopyrin* (XXIV.). Aus Bisantipyryrchlorid und 4 Mol. Anilin bei 110° (6 Stdn.)

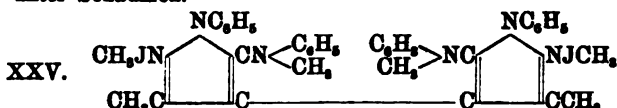
XXIII.



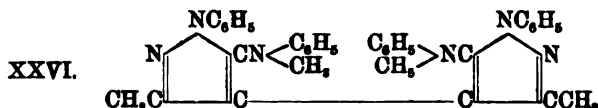
XXIV.



Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 207°; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in W., unl. in Ä. u. Lg. Starke Base. Absorbiert in alkoh. Lsg. CO_2 . — $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Krystalle aus HCl -haltigem A. Zers. sich, ohne zu schm. — $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{H}_2\text{AuCl}_4$. Rote Nadeln aus HCl -haltigem A.; F. 218°. — $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{H}_2$. Krystalle aus W.; F. 328°. — $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 214°. — *Jodmethylat* (XXV.). Aus Bisanilopyrin und CH_3J . Farblose Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus W.; F. 120° unter Schäumen.

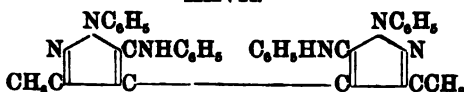


Pseudobisanilopyrin (Bis-1-phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrasol) (XXVI.) Aus vorstehendem Jodmethylat beim Erhitzen im Vakuum. Derbe, weiße Krystalle aus A.; F. 108°; ll. in A., unl. in W., ll. in SS. Liefert mit CH_3J wieder obiges Jod-

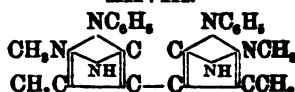


methylat. — *Bisphenyl-3-methyl-5-anilinopyrasol* (XXVII.). Aus dem Chlor- oder Jodhydrat des Bisanilopyrins beim Erhitzen oder besser aus Bisanilopyryrchlorid mit 4 Mol. Anilin bei 180–200°. Weiße Nadeln aus Eg.; F. 315°; wl. in A., Chlf. etc.

XXVII.

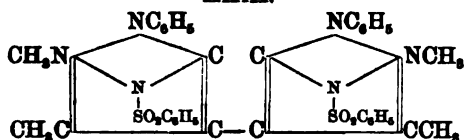


XXVIII.

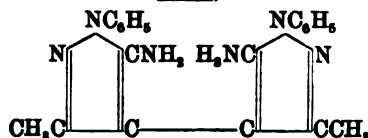


zll. in Eg. Liefert beim Erhitzen mit CH_3J Bisaniolopyrinjodhydrat. — *Bisimino-pyrin* (XXVIII.). Aus Bisantipyrrinchlorid mit 25%ig. NH_3 bei 130–140° (6 Stdn.). Weiße Blättchen aus A.; F. 250° unter Zers.; ll. in W., A., Chlf., unl. in Äther. Starke Base. Absorbiert CO_2 . Liefert ein öliges Jodmethylat. — $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6$, 2HJ. Weiße Krystalle aus verd. A.; F. 280°. — $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Goldgelbe Blättchen; F. 204°. — *Benzolsulfonverb.* (XXIX.). Aus dem Bisimino-pyrin mit NaOH und Benzolsulfonchlorid. Krystalle aus A.; F. 198°. *Pseudoverb.* Harzig. —

XXIX.

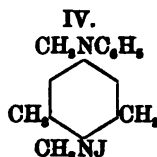
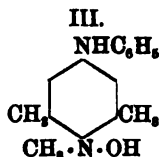
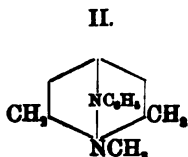
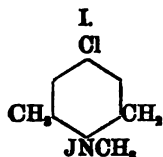


XXX.

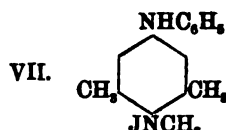
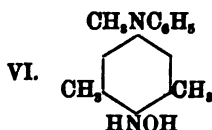
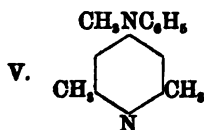


$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$. Gelbrote Krystalle. — *Bisaminopyrasol* (XXX.). Aus Bisantipyrrinchlorid u. NH_3 -Fl. bei 250°. Konnte nicht rein erhalten werden. *Acetylverb.* Farblose Nadeln aus A. Sintert bei 250°; F. 272°. (LIEBIGS Ann. 354. 55 bis 90. 28/6. [5/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Michaelis u. Otto Hillmann, *Über Methylanilinolutidine*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob aus dem Jodmethylat des γ -Chlorlutidins (I.) bei der Einw. von Anilin das dem Anilopyrin entsprechende *Anilomethylutidin* (II.) entsteht. Es zeigt sich, daß bei der genannten Rk. das Jodhydrat einer Verb. entsteht, die ein Mol. H_2O fest gebunden enthält. Die Vff. halten für diese Verb. aber nicht die Formel $\text{II.} + \text{H}_2\text{O}$ für richtig, sondern nehmen an, daß in ihr das *Anilinolutidinmethylammoniumhydroxyd* (III.) vorliegt. Mit CH_3J liefert diese Verb. unter Wasserabspaltung das *Jodmethylat* eines *Methylanilinolutidins* (IV.), das beim



Erhitzen unter Abspaltung von Jodmethyl *Methylanilinolutidin* (V.) selbst gibt. Diese Base nimmt leicht ein Mol. H_2O auf u. liefert so ein Hydrat, das das *Methylanilinolutidinammoniumhydroxyd* (VI.) darstellt. Hierdurch wird die früher von MICHAELIS ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß die alkal. Rk. der Iminopyrine in wss. Lsg. auf der B. von Ammoniumhydroxyden beruht.



Jodmethylat des Anilinolutidins (VII.). Aus 5 g γ -Chlorlutidinjodmethylat mit 3,5 g Anilin bei 100° (3 Stdn.). Weiße Nadeln, F. 223°. Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von CH_3J das schon bekannte *Phenylaminolutidin*. Löst man das Jodmethylat in w. W. und versetzt mit konz. Kalilauge, so fällt das *Methylanilinolutidinammoniumhydroxyd des Anilinolutidins* (III.). Gelblichweiße Nadeln aus W., F. 115°; ll. in W., A., Chlf., wl. in Bzl., unl. in Ä. Stark basisch. Absorbiert begierig CO_2 . — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{HCl}$. Farblose Nadeln aus A. + Ä., F. 240°. Sehr hygroskopisch. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe Prismen aus HCl-haltigem A., F. 218°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$,

HAuCl_4 . Rötliche Nadeln aus A., F. 159°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HgCl}_2$. Weiße Tafeln aus W., F. 173°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HJ}$. Aus dem Chlorhydrat mit KJ. Ist identisch mit dem vorher erwähnten Jodmethylat. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HSCN}$. Aus dem Chlorhydrat in A. mit Rhodankalium. Krystalle aus A., F. 172°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Grüngelbe Blättchen aus A., F. 178°. *Jodmethylat des Methylanilinolutidins* (IV.). Aus dem vorher beschriebenen Ammoniumhydroxyd und CH_3 in alkoh. Lsg. beim Erhitzen. Weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 166°; ll. in A. und W. Das *Chlormethylat* bildet eine hygroskopische, weiße M. Es zerfällt bei der Dest. in CH_3Cl und *Methylanilinolutidin* (V.). Dasselbe entsteht auch aus γ -Chlorlutidin und Monomethylanilin im Rohr. Farbloses Öl, Kp. 263–265°. Absorbiert aus der Luft W. und erstarrt hierbei. *Methylanilinolutidinammoniumhydroxyd* (VI.) schm. bei 75°; ll. in A., Chlf., wl. in W., unl. in Ä. Stark alkal. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$. F. 214°. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbrote, feine Nadeln, F. 208°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HAuCl}_4$. Rötliche Krystalle, F. 118°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HgCl}_2$. Plättchen aus W., F. 126°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{HSCN}$. Aus dem Chlorhydrat in A. mit Rhodankalium. Weiße Nadeln aus A. + Ä., F. 145°. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8, \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Entsteht in alkoh. Lsg. (LIEBIGS Ann. 354. 91–101. 28/6. [5/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

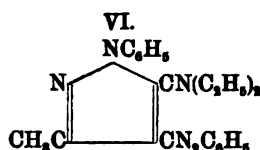
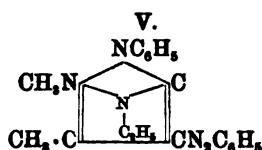
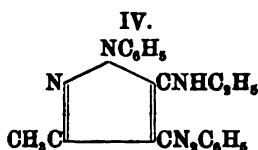
A. Michaelis u. Hans Klopstock, *Über 1-Phenyl-3-methyl-4-asobenzol-5-alkylaminopyrazol* und *über 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol*. Es ist früher gezeigt worden, daß das Chloratom im *1-Phenyl-3-methyl-4-asobenzol-5-chlorpyrazol* leicht durch H, J oder SH ersetzbar ist. Die Vff. finden jetzt, daß NH_2 auf das Chlorpyrazol fast gar nicht, etwas besser auf das Jodpyrazol einwirkt, daß dagegen primäre und sekundäre aliphatische Amine sowie Piperidin leicht reagieren. Das *Phenylmethylasobenzol-5-aminopyrazol* liefert ein Jodmethylat, das als das Jodhydrat des *4-Asobenzoliminopyrins* aufzufassen ist und letztere Verb. selbst rein darstellen läßt. Durch Reduktion erhält man aus dem Azobenzolaminopyrazol ein 4,5-Diamin, das mit HNO_2 ein Asin, mit Phenanthrenchinon ein Phenanthrazin, dagegen mit Essigsäureanhydrid keine den Imidazolen entsprechende Verb., sondern eine Diacetylverb. liefert. Es verhält sich also ähnlich wie die aliphatischen Diamine.

1-Phenyl-3-methyl-4-asobenzol-5-aminopyrazol (I.). Aus Phenylmethyl-4-asobenzol-5-jodpyrazol mit alkoh. NH_3 bei 200–210° (12 Std.) Krystalle aus A., F. 140°. Wird besser aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylaminopyrazol (LIEBIGS Ann. 339. 145; C. 1905. I. 1398) erhalten. — $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6, \text{HCl}$. Rote Nadeln aus 20%ig. Salzsäure, F. 170°. Verliert sehr leicht HCl . — $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6, \text{HCl})_2\text{PtCl}_6$. Gelbroter, wl. Nd., zers. sich bei 199°. — *Jodmethylat* (II.). Aus voriger Verb. mit CH_3J im Rohr bei 100° (5–6 Stdn.). Schuppen aus viel W. oder aus Nitrobenzol + Ä., F. 225°, wl. in A. und W. — *Chlormethylat*. Aus dem Jodmethylat in W. mit AgCl beim Kochen. Hellgelbe Blättchen, F. 126°. — *4-Asobenzoliminopyrin* (III.). Aus vor-



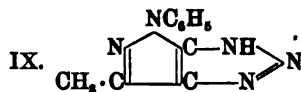
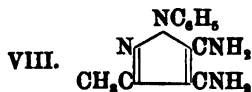
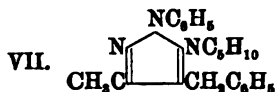
stehendem Chlormethylat in W. mit KOH. Gelbrote Blättchen aus Chlf., F. 161°. I. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. u. W. Stark alkal., absorbiert CO_2 , ll. in verd. SS. — Chlorhydrat. Identisch mit vorstehendem Chlormethylat. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5, \text{HCl})_2\text{PtCl}_6$. Rote Nadeln aus alkoh. HCl , F. 225°. — $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{Cl}, \text{HgCl}_2$. Weißer Nd., F. 201°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-asobenzol-5-äthylaminopyrazol* (IV.). Aus Phenylmethylasobenzol-5-chlorpyrazol mit 33% Äthylaminlsg. im Rohr bei 130–140° (5–6 Stdn.). Gelbrote Kryställchen aus Lg., F. 51°, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln u. verd. SS. — $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5, \text{HCl}$. Rote Nadeln aus A., F. 99°, wird von W. zersetzt. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5, \text{HCl})_2\text{PtCl}_6$. Gelbrote Krystalle, F. 184°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5, \text{CH}_3\text{J}$.

Hellgelbe Schuppen, F. 218°. Liefert in analoger Weise, wie das Jodmethylat des Phenylmethylazobenzolaminopyrazols ein 2,5-Äthyliminopyrin (V.), das jedoch nicht kristallisierte. — $(C_{10}H_9N_2Cl)_2PtCl_4$. Rotbrauner Nd., F. 212°. — 1-Phenyl-3-methyl-4-asobenzol-5-diäthylaminopyrazol (VI.). Entsteht analog der Äthylaminoverb. Gelb-



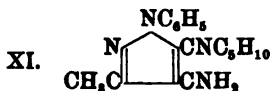
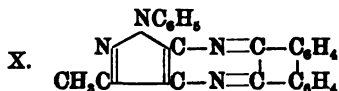
rote Krystalle aus Lg., F. 82°, all. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-3-methyl-4-asobenzol-5-piperidopyrazol (VII.). Aus 10 g des Chlorpyrazols, 10 g Piperidin u. etwas A. im Rohr bei 130—140°. Gelbrote Nadeln, F. 112°. — $C_{11}H_{13}N_5, HCl$. Rotes Pulver, F. 142°, wird von W. zers. — Jodmethylat entsteht bei 100—110° im Rohr. Gelbe Nadeln aus W., wl. in W. und A., ll. in Chlf. — 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol (VIII.). Die Lsg. des Phenylmethylazobenzolaminopyrazols in alkoh. HCl wird in der Kälte mit Zinnchlorür versetzt und nach Entfärbung $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Da die Isolierung des Diamins auf diesem Wege schwierig ist, wurde aus Phenylmethyl-5-aminopyrazol mit diazotierter Sulfanilsäure Phenylmethyl-5-aminopyrazol-4-asobenzolsulfosäure dargestellt (roter Nd., wl. in W., Eg. u. A., F. 255°) und mit Zinnchlorür reduziert. Auf diese Weise konnte reines Diamin erhalten werden. Am besten stellt man dasselbe aber durch Reduktion von Phenylmethyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon in konz. HCl mit Zinnchlorür dar. Das 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol bildet Nadeln aus Lg., F. 119°; all. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in Lg. u. PAe., ll. in W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. — $C_{10}H_{11}N_4, 2HCl$. Weißer Nd. aus äth. Lsg., all. in W., wl. in A. — 1-Phenyl-3-methyl-4,5-asimidopyrazol (IX.). Aus dem Diamin in verd. Eg. mit



Natriumnitrit bei 0° bei darauffolgendem Erhitzen. Schuppen oder gelbe Nadeln aus Xylol, F. 190° unter Zers., ll. in A., Chlf., swl. in Bzl., Lg., Ä., unl. in W.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenanthrasinpyrazol (X.). Aus 0,38 g Pyrazoldiamin in A. mit einer Lsg. von 0,42 g Phenanthrenchinon in Eg. auf dem Wasserbad. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 265°, swl. in A., Eg., Bzl., ll. in Chlf., unl. in Ä., l. in konz. Salzsäure mit roter Farbe. — 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diäcetylaminopyrazol, $C_{11}H_{15}O_2N_4$. Aus Pyrazoldiamin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Masse aus Chlf., F. 233°, wl. in W., A., Bzl., unl. in Ä., l. in konz. HCl. — 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-piperidopyrazol (XI.). Aus Phenylmethylazobenzol-5-piperidopyrazol in



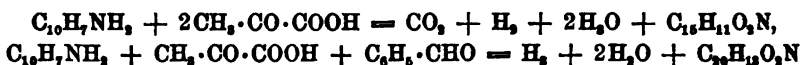
alkoh. HCl. Durch Reduktion mit Zinnchlorür. Farblose Krystalle aus Lg. oder W., F. 87°, ll. in A., Ä. und h. W., wl. in PAe. und Lg. Starke Base, reduziert FEHLINGSche Lsg. und Platinechloridlg. in der Kälte. Die Salze kristallisieren schwer. — 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-amino-5-piperidopyrazol, $C_{11}H_{15}ON_4$. Aus dem Aminopiperidopyrazol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A., F. 171°, ll. in A. und Chlf., unl. in Ä. und W., l. in verd. SS. — Benzoyloverb., $C_{23}H_{21}ON_4$. Beim Schütteln einer alkal. Lsg. des Aminopiperidopyrazols in verd.

A. mit Benzoylchlorid. Weiße Krystalle aus A., F. 208°. (LIEBIGS Ann. 354. 102 bis 115. 28/6. [5/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)
POSENER.

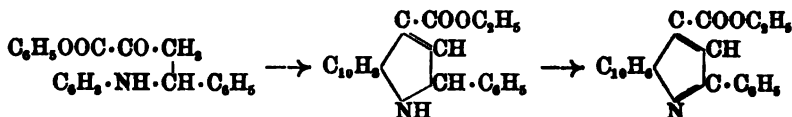
Bernardo Oddo, *Verbindungen der gemischten Organomagnesiumverbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen.* (Gaz. chim. ital. 37. I. 514—20. — C. 1907. I. 1543.)
ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo, *Neue Methode zur Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen und über die Konstitution der gemischten Organomagnesiumverbindungen.* Vorläufige Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 37. I. 568 bis 576. — C. 1907. II. 73.)
ROTH-Cöthen.

L. J. Simon und Ch. Mauguin, *Über den Mechanismus der Synthese der Chinolinderivate (Reaktion von Döbner).* Um sich über das Schicksal des bei der DÖBNERschen Rk. frei werdenden H:



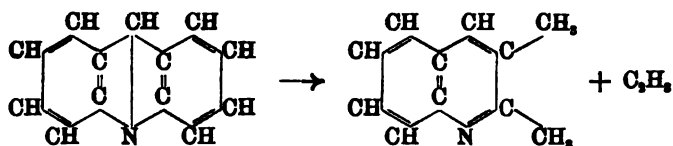
Gewißheit zu verschaffen, haben Vff. diese Rk. von neuem studiert, und zwar nicht, wie dies DÖBNER getan hat, in sd. alkoh. Lsg., sondern in der Kälte in Ggw. von Chlf. oder Bzl. wodurch jede Verharzung vermieden wurde. Auch ließen sie nicht Benzaldehyd und β -Naphthylamin getrennt, sondern reines Benzyliden- β -naphthylamin in äquimolekularer Menge auf Brenstraubensäure einwirken. Erhalten wurden hierbei 3 SS., eine Base und ein konstanter Überschuß von Benzaldehyd. Die 3 SS. bestanden aus *Methyl-, Phenyl- und Tetrahydrophenylnaphthochinolincarbon-säure*, die Base aus *Benzyl-naphthylamin*. Die Isolierung der beiden letzteren Verbindungen beantwortet also die Frage nach dem Verbleib des H. Der Umstand, daß ein Teil des Benzylidennaphthylamins durch den Übergang in Benzyl-naphthylamin der eigentlichen Rk. entzogen wird, und sich infolgedessen die Brenstraubensäure im Überschuß befindet, erklärt die Ggw. der Methylcinchoninsäure und des Überschusses von Benzaldehyd. Die Tetrahydrophenylnaphthochinolincarbon-säure dürfte erst sekundär durch Zerfall der primär gebildeten Dihydrosäure in ein äquimolekulares Gemisch von nicht hydrierter S. und Tetrahydrosäure entstanden sein. Ein Additionsprod. von Benzylidennaphthylamin und Brenstraubensäure selbst ließ sich nicht fassen, wohl aber ein solches von Brenstraubensäureäthylester, wenn dieser an Stelle der freien S. mit dem Benzylidennaphthylamin in Rk. gebracht wurde. Das in diesem Falle neben dem Phenyl-naphthochinolincarbon-säureester in geringer Menge entstehende Additionsprod., $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, läßt sich leicht in den ersteren überführen:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1275—78. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

Maurizio Padoa und Ugo Fabris, *Katalytische Einwirkung der fein verteilten Metalle auf die stickstoffhaltigen Verbindungen.* (Forts. von S. 488.) Während Chinolin durch Einw. von H und Nickel in Methylketol übergeht, liefert Acridin unter denselben Bedingungen, statt des erwarteten methylierten Carbazols, nach dem Schema:



unter Öffnung eines der homocyclischen Ringe α,β -Dimethylchinolin neben Methan oder Äthan. Dieses verschiedene Verhalten von Chinolin u. Acridin bei der katalytischen Hydrierung spricht für die auch aus anderen Gründen angenommene verschiedene Struktur dieser beiden KW-stoffe. — Bei den Verss. selbst diente als Katalysator ein durch Reduktion von Carbonat bei 300—320° erhaltenes Nickel in einer Schicht von 25 cm Länge in einem etwa 60 cm langen Rohr, in dem sich das Rohr in einem Porzellanschiffchen befand. Der H-Strom wurde so geleitet, daß man die Gasblasen in den Waschflaschen zählen konnte, die Temperatur schwankte zwischen 250—270°. Unter diesen Bedingungen wurde als Reaktionsprod. α,β -Dimethylchinolin mit seinen bekannten Eigenschaften, F. 66°, identifiziert durch sein Pikrat, C₁₁H₁₁NC₆H₅O₇N₃, F. 220°, und sein Pt-Salz, (C₁₁H₁₁N)₂H₂PtCl₆, F. 227° unter Zers., erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 921—24. 1/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTR-Göthen.

P. A. Levene u. C. L. Alsberg, *Über die Hydrolyse der Proteine mittels verdünnter Schwefelsäure*. Bei den vergleichenden Spaltungsverss. an Gelatine, Casein und Edestin mit verd. H₂SO₄ von steigender Konzentration zeigte es sich, daß sich Gelatine verschieden von den anderen Proteinen gegen die spaltende Wrkg. von SS. verhält. Die Gelatosen verschwinden schon bei verhältnismäßig schwachem Angreifen; eine maximale Ausbeute an Aminosäuren entsteht im Momente, wo die biuretgebenden Substanzen verschwinden. Beim Casein und Edestin sind bei dieser Phase der Hydrolyse noch nicht alle Aminosäuren freigesetzt, da die Ausbeute an Aminosäuren noch nicht maximal ist. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß auch die einfacheren Peptide, die am Aufbau dieser Körper teilnehmen, resistenter sind, als jene der Gelatine. (Biochem. Ztschr. 4. 312—15. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research N. J. und Biochem. Depart. of HARVARD Univ. Boston.) RONA.

P. A. Levene u. C. A. Rouiller, *Über die Tryptophangruppe im Proteinmolekül*. Aus den Unterss. der Vff. ergibt es sich, daß die violetten Körper, die bei der Zugabe von Bromwasser zu Verdauungsprodd. entstehen, ein Gemisch von Mono- und Dibromid des Tryptophans sind. Bei Zugabe eines Überschusses von Bromwasser bildet sich ein Dibromid. Bei der Spaltung des Proteinmoleküls bildet sich zuerst ein scheinbar komplizierteres Prod. als das Tryptophan von noch unaufgeklärter Konstitution. (Biochem. Ztschr. 4. 322—27. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Research. N. J.) RONA.

P. A. Levene u. W. A. Beatty, *Über die tryptische Verdauung des Eialbumins*. Bei der tryptischen Verdauung des Eialbumins konnten Vff. Leucin, Isoleucin und Tryptophan, ferner einen scheinbar zur Gruppe der Proteinchromogene gehörenden Körper, der aber kein Indolderivat ist, isolieren. Außerdem wurde ein biuretfreier Körper nachgewiesen, der nach der Säurespaltung nur Lysin und Glykokoll lieferte. (Biochem. Ztschr. 4. 299—304. 20/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for medical Research N. J.) RONA.

P. A. Levene u. W. A. Beatty, *Über die Analyse der Spaltungsprodukte des Eialbumins*. Bei der Spaltung vom trockenen Eialbumin mittels konz. HCl wurden

die einzelnen Aminosäuren wie folgt isoliert. Glutaminsäure nach dem Verf. von HEASIWETZ u. HABERMANN, Tyrosin durch Fällung mittels Bleisuckerlag., aus der Leucin-Valinmischung, Leucin durch Fällung mittels Bleisucker und NH_3 , Valin durch Krystallisieren aus 75%ig. Essigsäure. Phenylalanin wurde als Phosphorwolframat getrennt, das Protein erhielt man als alkoh. Kupfersalz. Glykokoll und Alanin wurden als Phosphorwolframate gefällt u. voneinander durch alkoh. Pikrinsäurelag. getrennt. Aus 100 g Substanz berechnet erhielt man folgende Zahlen: Glykokoll-Alanin 2 g, Valin-Leucin 17,0 g, Asparaginsäure?, Glutaminsäure 8,75 g, α -Prolin (inaktiv) 0,5 g, Tyrosin 1,25 g. (Vergl. ABDERHALDEN u. PREGL, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 24; C. 1905. II. 1362.) (Biochem. Ztschr. 4. 305—11. 26, 6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for med. Reseach. N. J.)

RONA.

E. Fuld, *Über die Molkenalbumose*. Die Verss. des Vfs. ergeben, daß das Labferment auch bei Vermeidung eines Überschusses bereits in der Kälte aus dem Casein unabhängig von einer sichtbaren Veränderung desselben eine Substanz von Albumosencharakter abspaltet, welche weder in der Lablag. enthalten, noch in einer ebenso behandelten, mit gekochtem Lab versetzten Caseinlag. auch nur angedeutet ist. (Biochem. Ztschr. 4. 488—99. 26/6. [16/5.] Berlin. Exp.-biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.)

RONA.

Physiologische Chemie.

A. Fernbach u. J. Wolff, *Über die Versuckerung der löslichen Stärke durch Gerstenextrakt*. Der in der früheren Unters. (S. 416) gefundene Unterschied in der Wirkung von Gersten- und Malzauszug auf die Versuckerung der beständigen Dextrine aus Stärke schwindet, wenn man mit Gerstenextrakt statt bei 45° bei 30° arbeitet. Dann findet, wie bei Malzextrakt, eine fortschreitende Versuckerung zu Maltose statt, nur in langsamerem Tempo. Die Diastasen des Malzes wirken weit energischer, als die der Gerste, was an der Art-, nicht der Mengenverschiedenheit der Diastasen liegt. Bei 45° läßt Gerstenauszug ein beständiges Dextrin, das bei 30° versuckert wird, unangegriffen, ebenso wirkt Malzextrakt bei 60°. Die beiden Diastasen haben sowohl für den schnell verlaufenden Versuckerungsprozeß, wie für die Umwandlung der beständigen Dextrine in Maltose verschiedene Temperatur-optima. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 80—82. [1/7.])

LÖB.

Thomas B. Osborne u. Isaac F. Harris, *Die Eiweißkörper der Erbsen (Pisum sativum)*. Durch frühere Unters. hatten Vff. nachgewiesen, daß die Samen von Pisum sativum 3 verschiedene Eiweißkörper, Legumin, Vicilin und Legumelin enthalten, die durch fraktionierte Fällung aus NaCl-Lsg. sich darstellen lassen. Da diese Methode sehr zeitraubend und verlustreich ist, beschreiben Vff. ein Verf. der fraktionierten Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die gepulverten Samen werden mit einer 10%ig. NaCl-Lsg. extrahiert, die klar filtrierte Lsg. wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt. Der entstandene Nd. wird in verd. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gel. und 5 Tage dialysiert. Das ausgefällte Globulin wird in NaCl-Lsg. gel. und durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt. Der Nd. wird in NaCl-Lsg. aufgenommen, das klare Filtrat 10 Tage lang dialysiert. Der Nd. wird in 1000 cem H_2O suspendiert und durch Zusatz von 75 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gel. Durch weiteren Zusatz von 380 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird das Globulin gefällt. Der Nd. wird mit $\frac{1}{10}$ gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gewaschen, in verd. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gel. und die klare Lösung 10 Tage dialysiert. Der so gewonnene Nd. war klar l. in 10%ig. NaCl-Lsg. und koagulierte nicht beim Kochen einer solchen Lsg. Der mit A. und W. ausgewaschene Rückstand hatte, bei 110° getrocknet, die Zus. C. 51,74%, H. 7,14%,

N. 17,77 %. Durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. zu der nach dem Auswaschen des Globulinnd. erhaltenen $\frac{1}{10}$ gesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. entstand ein Nd., der ebenfalls in verd. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. aufgenommen und 10 Tage dialysiert wurde. Die so gewonnene Fällung war l. in verd. NaCl-Lsg., die im kochenden Wasserbade koagulierte. Die Zus. war C 52,25 %, H 7,28 %, N 17,17 %. Aus der $\frac{1}{10}$ gesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. ließ sich durch gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. ein Nd. erhalten, völlig l. in verd. NaCl-Lsg., koagulierbar bei 100°, von der Zus. C 52,17 %, H —, N 17,08 %. (Journ. of Biol. Chem. 3. 213—17. 9/5. Connecticut. Lab. d. Agricultur. Experiment. Stat. Juli 1907.) BRAHM.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse des Legumins der Erbse*. Die nach den bekannten Methoden ausgeführte Hydrolyse des *Legumins*, das nach der von OSBORNE u. HARRIS beschriebenen Methode (vgl. vorsteh. Ref.) hergestellt war, ergab nachstehendes Resultat:

Glykokoll	0,38 %	Serin	0,53 %
Alanin	2,08 „	Cystin	nicht bestimmt.
Valin	nicht isoliert.	Tyrosin	1,55 %
Leucin	8,00 %	Arginin	10,12 „
Prolin	3,22 „	Lysin	4,29 „
Phenylalanin	3,75 „	Histidin	2,42 „
Asparaginsäure	5,30 „	Ammoniak	1,99 „
Glutaminsäure	13,80 „	Tryptophan	vorhanden.
		Total	57,43 %

(Journ. Biol. of Chem. 3. 219—23. Juli. [9/5.] Connecticut. Lab. d. Agric. Exp. Stat.) BRAHM.

Gabriel Bertrand und Muttermilch, *Über die Existenz einer Tyrosinase in der Weizenkleie*. Die Weizenkleie enthält nicht, wie BOUTROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 934) angegeben hat, eine Laccase, sondern eine Tyrosinase, und zwar eine Thermostabiltyrosinase. Außer der Tyrosinase finden sich in der Kleie noch mehrere andere Enzyme, u. a. das *Leptomin* von KACIBORSKY, auch *Peroxydase*, noch besser *Peroxydiastase* genannt. Infolge der Ggw. dieser Peroxydiastase ruft der aus der Weizenkleie gewonnene Ensymnd. genau wie die Laccase in Ggw. von etwas H_2O_2 selbst bei völliger Abwesenheit von freiem oder gel. O mit Guajacol eine fast augenblickliche B. von Tetraguajacochinon, mit Hydrochinon eine rasche Krystallisation von Chinhydron und mit Guajachartzinktur eine intensive Blaufärbung hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1285—88. [10/6.].) DÜSTERBEHN.

Alexander Nathansohn, *Über die Bedingungen der Kohlensäureassimilation in natürlichen Gewässern, insbesondere im Meere*. In Gewässern, speziell im Meere ist CO_2 nicht frei gelöst, sondern in Form von Carbonaten und Dicarbonaten vorhanden. Deshalb ist die Unters. des Assimilationsvorganges in Lösungsgemischen doppelter und einfacher Carbonate wichtig, zumal die Frage, wie weit die Ausnutzung derartiger Lsgg. gehen kann, und unter welchen Bedingungen eine Grenze gesetzt ist. Vf. versuchte, in Carbonat-Dicarbonatlsgg. verschiedener Zus. diese Frage zu entscheiden. Es wurde zuerst die Methode der Blasensählung angewandt. *Elo-dea* und Blätter von *Cabomba* ließ Vf. in reinen NaHCO_3 -Lsgg. von 0,1—0,2 % assimilieren. Dann wurden die Pflanzen in die Versuchslsgg. übertragen. Es zeigte sich, daß Carbonatszusatz die Assimilationstätigkeit stark hemmt. Um zu entscheiden, ob die Grenze des Assimilationsprozesses von der CO_2 -Tension oder der OH' -Konzentration abhängt, wurde den Versuchslsgg. wenig O-freies Blut zugesetzt und spektroskopisch das Auftreten der Oxyhämoglobulinlinien beobachtet. Da in reinen

Carbonatlagg. die Assimilation auf eine eigene CO_2 -Quelle der Pflanze zurückgeführt werden mußte (auch in CO_2 -freiem, destilliertem W. trat vorübergehende Assimilation auf), so wurde das Verhalten von Pflanzen in Carbonatlagg., die noch eigene CO_2 besaßen, mit solchen verglichen, welche diese CO_2 schon verbraucht hatten. Es zeigte sich, daß CO_2 -beladene Objekte in 0,15% K_2CO_3 -Lagg. sofort O_2 abscheiden. Ersetzte man die Lagg. durch reine Blutlag. und wartete das Verschwinden der Oxyhämoglobinlinien ab, so hatte die Pflanze ihre eigene CO_2 aufgebraucht. Brachte man diese nunmehr wieder in Carbonatlagg., so fand keine Assimilation statt, wohl aber, wenn KHCO_3 in geringer Menge zugesetzt wurde. Die Pflanze kann also in Carbonatlagg. nur assimilieren, solange sie eigene CO_2 besitzt. Nicht die Konzentration der OH' , sondern der Mangel an CO_2 -Zufuhr ist der Grund der Assimilationshinderung. Maßgebend ist die durch die Art und den Gehalt an kohlensauren Salzen und durch die Temperatur bestimmte CO_2 -Tension. Diese Tension ist nicht gleich der der atmosphärischen CO_2 , weil trotz der steten Berührung von Luft u. W. eine Anzahl Faktoren (Luftbewegung, Organistentätigkeit) beträchtliche Verschiedenheiten in der lokalen und seitlichen Verteilung bedingen. Vff. macht schließlich auf die Bedeutung der OH' , deren Einfluß besonders bei *Cladophora* in Carbonatlagg. hervortritt und eine Säureausscheidung aus dem Zellsaft bewirkt, aufmerksam. Da Wässer von gleicher CO_2 -Tension, aber ungleicher Temperatur, verschiedene CO_2 -Mengen enthalten, so ist das Verhältnis Carbonat-Dicarbonat durchaus nicht konstant, und ebenso schwankt der Gehalt an OH' . Da Konzentrationsoptima existieren, so ist die Verteilung der OH' jedenfalls ein wirksames Moment bei den Lebensäußerungen bestimmter Organismen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 59. 211—27. [25/2.*] Leipzig. Botan. Inst. der Univ.)

Löb.

R. W. Thatcher u. H. B. Watkins, Über den Einfluß, den Beschattung während der Reife auf die hauptsächlichsten Konstituenten des Weizenkorns ausübt. Im Sommer 1906 haben Vff. einige (vorläufige) Verss. ausgeführt, um festzustellen, wie direktes Sonnenlicht im Vergleich zum diffusen Lichte während der Reifeperiode auf die Konstituenten des Weizenkorns einwirkt. Dabei fanden Vff., daß im Schatten gereifter Weizen folgende Eigenschaften zeigt: Der Wassergehalt wird nicht beeinflusst, er ist bei dem beschatteten Korn bald größer, bald kleiner. Dasselbe gilt für den Aschengehalt. Der Proteingehalt war in 5 von 6 Fällen bei dem beschatteten Korn größer, die Differenz betrug im Durchschnitt 2,01%. Es scheint demnach, daß durch die Beschattung der relative Gehalt an N-haltiger Substanz erhöht wird. Bei der einzigen Probe, die eine Ausnahme macht, ist die Abweichung wahrscheinlich durch andere Einflüsse veranlaßt worden. Der Stärkegehalt wurde in allen Fällen durch die Beschattung herabgesetzt, und zwar um 4,42—7,15%. Der Ölgehalt (Ätherextrakt) scheint durch die Beschattung etwas erhöht zu werden, doch war die Zunahme, mit einer Ausnahme, nur unbedeutend. Es ist demnach von wesentlichem Einfluß auf den Gehalt der Weizenkörner an Protein und an Stärke, wenn die Pflanzen während der letzten 10—12 Tage der Reifeperiode nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt sind. Eine bestimmte Beziehung zwischen der Abnahme des Stärkegehaltes und der Zunahme des Proteingehaltes lassen die ermittelten Zahlen nicht erkennen. Das Steigen des Rohproteingehaltes scheint nicht einfach durch das Unvermögen der Pflanzen, die normale Stärkemenge zu bilden, veranlaßt zu werden, sondern muß auf gewisse, bei Abwesenheit des direkten Sonnenlichtes auftretende Störungen der physiologischen Vorgänge zurückgeführt werden.

Vff. beabsichtigen, die Unterss. auf andere Körnerfrüchte und auf Vegetabilien auszudehnen, die als Reservestoffe andere Kohlehydrate, als Stärke, aufspeichern.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 764—67. Mai. [28/2.] Washington State Exp. Stat.)

ALEXANDER.

W. D. Bigelow u. H. C. Gore, *Das Reifen von Orangen*. Vff. berichten über Unters. zur Ermittlung der während des Wachstums und während des Reifens eintretenden Veränderungen der chemischen Konstituenten von *Orangen*. Die Früchte wurden einem in dem staatlichen Gewächshause gezogenen Baume entnommen. Bei jeder Probenahme wurden Früchte von allen Teilen des Baumes gepflückt u. dafür Sorge getragen, daß die in regelmäßiger Folge entnommenen Proben den fortschreitenden Reifestadien entsprachen. Die Probenahme erfolgt in allen Fällen unmittelbar vor der Unters. Unters. über das Reifen von Orangen sind bisher nur von BERTHELOT u. BUIGNET (C. r. d. l'Acad. des sciences 51. 1094) ausgeführt worden. Nach den Angaben dieser Autoren soll der Rohrzuckergehalt der Früchte während der Reife steigen, während der Gehalt an Invertzucker nahezu konstant bleibt. Vff. haben dies in keinem Falle bestätigt gefunden. Ihre Verss. ergaben vielmehr das Folgende:

Fruchtfleisch und Schale nehmen während des Wachstums an Menge zu, und zwar das Fruchtfleisch in stärkerem Maße, als die Schale. Die Säure und das Zellgewebe (das Mark) des Fruchtfleisches werden während der früheren Stadien der Entw. gebildet und bleiben bei der weiteren Entw. der Frucht an Menge nahezu konstant. Der Zuckergehalt nimmt während des Wachstums allmählich zu, doch ist das Verhältnis des Rohrzuckers zum reduzierenden Zucker in allen Entwicklungsstadien annähernd das gleiche. Beim Lagern der Frucht bei Zimmertemperatur tritt während aller Entwicklungsstadien ein geringer Verlust an Säure und Gesamtzuckergehalt ein. Der Gehalt an reduzierendem Zucker steigt merkbar, während der Rohrzuckergehalt sich entsprechend verringert. Der Verlust an Säure und Gesamtzucker wird durch das Atmen der Frucht veranlaßt. Das Gewicht des Markes bleibt bei allen Entwicklungsstadien während des Lagerns praktisch konstant. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 767—75. Mai. Bur. of Chem., Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

Paul Mayer, *Über Blutjecorin und über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blut*. Frühere Unterss. des Vfs. (Biochem. Ztschr. 1. 81; C. 1906. II. 536) zeigten, daß durch die Einw. von Blut kein Zucker aus dem (Leber-) Jecorin abgespalten wird, was gegen die Annahme spricht, daß Zucker an Lecithin gebunden, als Jecorin im Blute kreist. Um das Verhalten des *Blutjecorins* in dieser Richtung zu studieren, stellte Vf. aus Pferde-, Rinder- und Hundeblood das Jecorin nach der DRECHSELschen Methode dar. Niemals konnte aus 1½,—2 l Blut mehr als 0,3 bis 0,5 g reine Substanz gewonnen werden. Die gewonnenen Präparate enthielten alle N, P, S und Na. Die aus Pferde- und aus Rinderblut isolierten Präparate zeigen jedoch (auch nach der Spaltung mit Säure) keine Reduktion mit FEHLING'scher Lsg. enthalten also keine Kohlehydratgruppe. Sie bilden gelblichweisse, an der Luft beständige Pulver; in W. lösen sie sich zur einer klaren, im Gegensatz zu Leberjecorin, schwach alkal. Fl., die durch konz. ClNa- oder ClBa-Lsg. nicht gefällt wird. Silbernitrat bewirkt eine Fällung; die silberhaltige Lsg. wird durch Zusatz von NH₃ klar, verändert sich beim Kochen nicht (Leberjecorin wird rot). Durch Lipase wird dieses, wie Lecithin u. Leberjecorin (vom Pferd), reichlich gespalten. — Im Gegensatz zu den aus Pferde- und Rinderblut dargestellten Jecorinsubstanzen zeigt das Jecorin aus Hundeblood die gleichen Eigenschaften wie das Leberjecorin. Es reduziert stark FEHLING'sche Lsg., ist außerordentlich hygroskopisch etc. Die reduzierende Substanz erwies sich als Traubenzucker. — Aus diesen Befunden ergibt es sich, daß man nur von „jecorinartigen Substanzen“, keineswegs aber von einem einheitlichen Jecorin sprechen kann. Weiterhin zeigt es sich, daß der Na-Gehalt des Jecorins lediglich von einer Verunreinigung desselben mit Kochsalz her-

rührt. Der Schwefelgehalt wurde gefunden beim Jecorin aus Pferdeblut zu 0,25%, aus Rinderblut 0,35%, aus Hundeblut 0,61%; der Phosphorgehalt bzw. 0,35%, 0,39%, 0,45%. — Ferner zeigen Unterss. an Hunden, daß das Leberjecorin bei diesen Tieren ganz erheblich mehr Zucker enthält als das Blutjecorin (18,5—20,9% gegen 4,48—8,2%). Ein nennenswerter Einfluß der Ernährung auf den Kohlehydratgehalt des Leberjecorins konnte nicht nachgewiesen werden. — Im ganzen ergibt es sich aus den in der Arbeit wiedergegebenen Befunden, daß auch die die Blutjecorin- und dessen Zuckergehalt betreffenden quantitativen Verhältnisse die Anschauung von der Bindung des Traubenzuckers im Blute, wenigstens insoweit das Jecorin im Blute in Betracht kommt, als sehr problematisch erscheinen lassen. (Biochem. Ztschr. 4. 545—53. 26/6. [18/5.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Robert Muir u. W. B. M. Martin, *Über die verbindenden Eigenschaften des Oponins, eines Immunserums*. Das thermolabile Oponin eines Normalserums und das thermostabile Oponin eines Immunserums sind zwei verschiedene Klassen von Substanzen. In ihren verbindenden Eigenschaften sind Unterschiede vorhanden, ebenso in Hinsicht auf das Verhalten gegen Hitze. Das thermostabile Oponin des untersuchten Antiserums ist ein echter Antikörper mit allen spezifischen Eigenschaften dieser Körper. Es ist unbestimmt, ob dasselbe die Konstitution eines Agglutinins hat oder eines Immunkörpers. Emulsionen von fremden Organismen, als zur Immunisierung benutzt wurden (*Staphylococcus aureus*) absorbieren das Immunopsonin nicht. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 187—96. 9/5. [7/2.] Glasgow. Univ.) BRAHM.

Ludwig Pinoussohn, *Die Gefrierpunktniedrigung des Pankreassaftes*. Wie die Verss. zeigen, ist die molekulare Konzentration des Pankreassaftes beim Hunde fast stets die gleiche ($\Delta = -0,58$ bis $-0,63$); er ist scheinbar isotonisch gegen Blut. — Wie aus den Unterss. der Molekularkonzentration bei verschiedener Ernährung hervorgeht, übt der Gang der Verdauung irgendwelchen Einfluß auf die Molekulardepression des ausgeschiedenen Pankreassaftes nicht aus. (Biochem. Ztschr. 4. 484 bis 487. 26/6. [13/5.] Berlin. Experim. biol. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente*. 5. Mitteilung. (Vergl. Biochem. Ztschr. 1. 53; 2. 144. 247; 4. 21; C. 1907. I. 180. 358. 1636.) Die Mitteilung bildet die Fortsetzung der früheren über diesen Gegenstand angestellten Unterss. des Vfs. — Als hauptsächlichste Ergebnisse und Schlußfolgerungen dieser und der früheren Arbeiten wäre zunächst hervorzuheben, daß es sich bei der Lab- und Pepsinwrkg. möglicherweise nur um verschiedene Wrkgg. eines Enzymmoleküls handelt, deren Spezifität nur durch das Milieu bedingt ist. Überhaupt muß in Zukunft stets bei jeder Enzymwrkg. und verwandten Wrkgg. als entscheidend das gesamte Milieu studiert werden. — Ferner wurden folgende Befunde erhoben. Die Antifermentwrkg. wird durch ganz bestimmte Säurekonzentrationen aufgehoben, so daß man jederzeit die Fermentwrkg. wieder zur Geltung bringen kann. Fixiert man Fermente an Fibrinflocken, so kann man die Wrkg. der mit Ferment beladenen Flocken durch Serum aufheben. Dabei ist die absolute Menge des unverd. Serums hauptsächlich maßgebend, in zweiter Linie seine Konzentration. Die durch das Serum erfolgende Ablösung der fixierten Fermente ist nicht ausschließlich eine Funktion der Antifermente, sondern es sind im Serum wahrscheinlich dialysable, sicher auch schwer dialysable kochbeständige Substanzen, die imstande sind, Ferment den Flocken zu entreißen. — Lab und Pepsin werden durch Alkalien, die Lab-Antilabverb. hingegen durch S. vom Fibrin getrennt. Lab und Pepsin sind

alkalisch, Trypsin säurelöslich, während Pepsin bei saurer, Trypsin bei alkal. Rk. wirkt. Bezüglich der daran anschließenden theoretischen Erörterungen über die biologische Konstitution der Fermente cf. Original. (Biochem. Ztschr. 4. 471 bis 483. 26/6. [10/5.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Walter Jones u. C. B. Austrian, *Die Nucleinfermente des Embryos*. In einer früheren Arbeit (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 110; C. 1906. II. 262) hatten Vff. gefunden, daß in den Organen verschiedener Tiere, Hund, Schwein, Kaninchen die Verteilung der Fermente Guanase, Adenase und Xanthooxydase, eine verschiedene, für jede Art charakteristische ist. Vorliegende Unterss. bezweckten den Nachweis der Fermente und die Verschiedenheit in den Organen erwachsener Tiere u. von Embryonen. Die Leber von Schweineembryonen bis zu einer Länge von 150 mm enthielt keines der Fermente. In fortgeschrittenem Alter, Länge des Embryos 150 bis 170 mm, findet sich Adenase, während Xanthooxydase und Guanase nicht aufgefunden werden konnten. Die Leber erwachsener Tiere enthielt Adenase u. Xanthooxydase, es fehlte Guanase. Vff. wenden sich zum Schluß gegen die Versuche SCHITTENHELMs über die Anwesenheit von Adenase in Kaninchenleber und die Fähigkeit dieses Organs, Adenin in Hypoxanthin umzuwandeln. (Journ. of Biol. Chem. 3. 227—32. 29/5. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol.-chem. Lab. Juli.) BRAHM.

Henryka Rozenblat, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Kochsalzes und des doppeltkohlensauren Natrons auf die Magensaftsekretion*. Nach den Untersuchungen der Verfasserin ist das Kochsalz als ein ausgesprochener und von der Konzentration in hohem Grade abhängiger Erreger der Magensaftsekretion anzusehen, dessen Wrkg. sich in vermehrten Sekretmengen und gesteigerter Acidität kund gibt. Das doppeltkohlensaure Natron erwies sich hingegen ausgesprochen sekretionshemmend. In der Mischung wirken beide Komponenten konkurrierend und sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade paralysierend. (Näheres cf. Original.) (Biochem. Ztschr. 4. 500—41. 26/6. [16/5.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Carl Oppenheimer, *Über die Frage der Anteilnahme elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. Eine historisch-kritische und experimentelle Studie*. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Arbeit sind bereits nach der vorläufigen Mitteilung (Biochem. Ztschr. 1. 177; C. 1906. II. 809) angegeben worden. (Biochem. Ztschr. 4. 328—470. 26/6. [23/4.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochschule.) RONA.

P. A. Levene, *Über die diuretische Wirkung des Thymins*. Vff. berichtet über mehrere Fälle, bei welchen Verfütterung von Thymin an Hunden mit ECKscher Fistel eine starke Diurese hervorgerufen hat. (Biochem. Ztschr. 4. 316—19. 26/6. [1/5.] ROCKEFELLER Inst. for medic. Research. N.J.) RONA.

Alex. Hébert und F. Heim, *Über die Giftigkeit des Arsenwasserstoffs*. Vff. stellen an Tierversuchen fest, daß für Säugetiere momentane Tötung durch 3,5 ccm AsH_3 in 1 l Luft bewirkt wird, während die noch giftige Minimaldosis unter 0,05 ccm AsH_3 in 1 l Luft liegt. Die entsprechenden Werte sind für Vögel 0,09 ccm und weniger als 0,02 ccm. Die Tiere werden in eine 10 l fassende Glasglocke gebracht, an die ein Gefäß zur Entw. von AsH_3 aus As-Zn-Legierung, SO, und W. direkt angebracht ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 571—73. 5/6.) LÖB.

Alex. Hébert und F. Heim, *Praktische Bestimmung von Spuren Arsenwasserstoff in der Luft*. SbH_3 , PH_3 , H_2S geben, wie AsH_3 , Farbrk. mit Metallsalzen u.

besitzen, wie dieser, reduzierende Eigenschaften, was um so störender ist, als käufliche As-Präparate oft Verunreinigungen enthalten, die zur B. jener Stoffe neben AsH_3 führen. DOWZARD (Journ. Chem. Soc. London 79. 715; C. 1901. I. 1177) hatte gefunden, daß H_2S , PH_3 , SbH_3 von Kupferchlorürlosg. absorbiert werden, nicht aber AsH_3 , der von seinen Begleitern getrennt durch die Gelbfärbung von Sublimatpapier erkannt werden kann. Vf. weisen mittels dieser Methode nach, daß gewöhnliche Luft keine Spur AsH_3 enthält, und finden die Rk. durch Zusatz bestimmter Mengen AsH_3 zu bestimmten Luftmengen bei einem Volumengehalt der Luft an AsH_3 von weniger als $\frac{1}{100\,000}$ genügend sicher. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 573—75. 5/6.) LÖB.

Leonor Michaelis, *Der Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen. I. Entwicklung einer Theorie.* Unter der Voraussetzung, daß die in jedem Augenblicke ausgeschiedene Menge körperfremder Substanz proportional der zirkulierenden Menge der Substanz ist, läßt sich die Gleichung: $\frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} = \text{konstante}$ aufstellen, wobei die zur Zeit t_1 ausgeschiedene Menge mit x_1 , die zirkulierende Menge $a - x_1$ (a die einmalige Dosis einer körperfremden Substanz) u. entsprechend t_2 , x_2 , $a - x_2$ sind. (Biochem. Ztschr. 4. 542—44. 26/6. [16/5.]) ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. J. Caldwell u. S. L. Courtauld, *Studien über Enzymwirkung. IX. Die Enzyme der Hefe: Amygdalase* (Vergl. S. 69.). Die Spaltung des Amygdalins durch Hefeextrakt wird weder durch Maltase, noch durch Invertase (MARINO u. SERICANO, S. 478), sondern durch ein besonderes Enzym *Amygdalase* veranlaßt. Die Maltase verliert ihre Wirksamkeit bei etwas niedrigerer, die Invertase bei etwas höherer Temperatur als die Amygdalase. — Äquimolekulare verd. Lsgg. von Amygdalin, Maltose, α -Methylglucosid und Rohrzucker werden bei Temperaturen zwischen 15 und 35° mit nach E. FISCHER bereiteten Auszügen aus getrockneter Hefe digeriert; das Fortschreiten der Hydrolyse wird polarimetrisch verfolgt. Werden die Auszüge aus Oberhefe während oder nach der Bereitung einige Zeit (1—3 Stden.) auf 45 bis 50° erhitzt, so erweisen sie sich als ganz oder nahezu unwirksam gegenüber Maltose, während die Fähigkeit, Amygdalin zu hydrolysieren, ungeschwächt erhalten bleibt, und die Wirksamkeit auf α -Methylglucosid erheblich zurückgeht. Auszüge aus Unterhefe sind weniger wirksam gegenüber dem Amygdalin bei gleicher Wrkg. auf Maltose; die darin enthaltene Maltase zeigt sich etwas widerstandsfähiger gegen höhere Temperaturen. Auf 55—60° erhitzte Hefeauszüge sind auch gegenüber Amygdalin unwirksam, invertieren aber noch kräftig Rohrzucker; bei dieser Temperatur wird also die Amygdalase zerstört. Unterhefe enthält weniger Invertase und Amygdalase als Oberhefe. α -Methylglucosid wird vielleicht durch Maltase u. Amygdalase gespalten. Maltose und Galaktose verzögern die Hydrolyse von Amygdalin durch auf 50° erhitzten Hefeauszug nicht, wohl aber Glucose. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 350—59. 8/7. [9/5.] City and Guilds of London Institute. Chemical Department.) MEISENHEIMER.

Henry E. Armstrong u. E. Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. X. Die Natur der Enzyme.* Entgegen der früheren Angabe (Proc. Royal Soc. London 73. 520; C. 1904. II. 513.) spaltet Maltase α -Galaktoside nicht; der verzögernde Einfluß der Galaktose auf die Wrkg. der Maltase ist einer Verunreinigung mit Alkali zuzuschreiben (CALDWELL, Proc. Royal Soc. London 78. Serie A 283; C.

1907. I 5.). Die Spaltung von β -Galaktosiden (Milchsucker) durch die gewöhnlichen Emulsinpräparate wird durch ein besonderes, vom Emulsin verschiedenes Enzym veranlaßt (vergl. Proc. Royal Soc. London 74. 188; C. 1904. II. 1608). Die Maltase ist ausschließlich α -Glucoside, das Emulsin β -Glucoside zu hydrolysieren imstande. — Die Wrkg. der Maltase wird durch Glucose und β -Methylglucosid, die der Invertase durch Glucose und Fructose, die der Lactase durch Galaktose u. α -Methylgalaktosid verzögert. Die vielfach sich widersprechenden Angaben früherer Autoren über den Einfluß, den die Ggw. verschiedener Zuckerarten auf die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase ausübt, dürften auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen sein. Das ganze Verhalten des Rohrzuckers spricht dafür, daß er nicht als einfaches α -Glucosid zu betrachten ist. Er sowohl als das entsprechende Enzym Invertase dürften in ihrer Konfiguration völlig von den anderen Biosen u. Biasen (d. i. Biosen spaltenden Enzymen) verschieden sein. Zur Erklärung der ausgedehnteren Wrkg. der Maltase braucht man nur anzunehmen, daß das Enzym sich nicht an beide Glucoseradikale wie bei der Maltose anzuheften braucht, sondern daß in einfachen Glucosiden die Verb. mit einem Glucoserest genügt. — Man kann sich vorstellen, daß auch die Enzyme durch andere abgebaut und vereinfacht werden; so könnten aus Biasen Monasen (d. i. einfache Glucoside, wie α -Methylglucosid, hydrolysierende Enzyme) entstehen. Der Wirkungsbereich proteolytischer Enzyme scheint ein ausgedehnterer zu sein als der von zuckerspaltenden Enzymen; auch die Tätigkeit der Oxydasen ist von der Konfiguration des Substrats abhängig (BERTRAND, Ann. Chim. et Phys. [8.] 3. 181; C. 1904. II. 1291.) (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 360—65. 8/7. [9/5.])

MEISENHEIMER.

J. E. Purvis u. G. B. Warwick, *Der Einfluß der Spektralfarben auf die Sporenbildung der Saccharomyceten*. Frische kräftige Kulturen von *Saccharomyces cerevisiae* I, *S. ellipsoideus* I u. II, *S. pastorianus* II. HANSEN und von gewöhnlicher englischer Brauereihefe wurden in dünner Schicht auf feuchten Gipsblöcken im Thermostaten bei 24—25° der Einw. von Licht verschiedener Brechbarkeit ausgesetzt. Als Lichtquelle diente eine kräftige Petroleumlampe, deren Strahlen durch verschieden gefärbte Schirme in die Thermostaten eindringen, und zwar passierten sie zur Erzeugung von blauem Licht eine Lsg. von ammoniakalischem Kupfersulfat und Krystallviolett, für Grün eine wss. Lsg. von Doppel- u. Naphtholgrün, für Rot eine nur für rote und gelbe Strahlen durchlässige Glasscheibe, außerdem das gleiche Gefäß mit W. wie für Blau und Grün. — Im roten Licht verläuft die Sporenbildung schneller als im weißen Licht u. setzt früher ein als im Dunkeln, doch scheint sie im letzteren Falle ebenso rasch vollendet wie im roten Licht. Grüne Strahlen verzögern die Sporenbildung, mehr noch die blauen und violetten. Am ungünstigsten wirken ultraviolette Strahlen, welche bei längerer Einw. sogar die Zellen zum Absterben bringen. — Der Radiumemanation ausgesetzt, zeigen die Hefezellen bereits nach 15 Minuten Anfänge von Granulation, nach 30 Stdn. sind sie getötet. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 30—40. 6/3. [29/10. 1906.]) Cambridge. Chem. Lab. d. Univ.)

MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Rühle, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über das erste u. zweite Vierteljahr 1907. (Chem. Ztschr. 6. 213—19. 15/7. Stettin.)

BLOCH.

M. Siegfeld, *Untersuchungen über die Fettsäuren der Butter*. Vf. hat frühere Untersuchungen (S. 86) an nicht durch einseitige Fütterung beeinflussten Butterproben

wiederholt; die Trennung der einzelnen Fettsäuregruppen erfolgte durch Dest. im Dampfstrom. Das eingehaltene Arbeitsverf. war folgendes: etwa 10 g Butterfett wurden mit Glycerin-NaOH verseift, in 100 ccm w. W. gelöst u. nach Zusatz von H_2SO_4 und etwas Bimasteinpulver unter Durchleitung eines kräftigen Dampfstromes destilliert, bis 10 ccm des Destillats durch 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Lange neutralisiert wurden. Das Filtrat, $\frac{3}{4}$ —1 l, wurde dann mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert u. die Menge der flüchtigen l. Fettsäuren durch Wägung des getrockneten Verdampfungsrückstandes bestimmt. Eine Trennung derselben wurde, unter teilweiser Benutzung des von JENSEN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 265; C. 1905. II. 1132) hierfür ausgearbeiteten Verf., durch Fällung der Capron- u. der Caprylsäure als Ag-Salze bewirkt; die Menge der Buttersäure ergab sich dann aus der Differenz. Das Mol.-Gew. der flüchtigen l. SS. der 4 untersuchten Butterproben war entsprechend 103,5—107,9—104,4—106,0. Die flüchtigen unl. Fettsäuren wurden in A. gelöst u. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert; ihr mittleres Mol.-Gew. war 198,4—201,9—193,2—189,2. Eine Trennung der SS. dieser Gruppe voneinander ist nicht möglich; aus dem Mol.-Gew. ist zu schließen, daß auch sog. nichtflüchtige SS. darin enthalten sein müssen u. nicht nur Capron-, Capryl- und Laurinsäure.

Der nach Beendigung der Dest. verbleibende erstarrte Rückstand der nichtflüchtigen Fettsäuren zeigte ein mittleres Mol.-Gew. von 258,5—253,8—255,2—257,1 u. eine Jodzahl von entspr. 41,9—41,1—38,0—38,4; diese ist etwas niedriger als zu erwarten war, infolge der während der Verss. eingetretenen teilweisen Oxydation der Ölsäure. Infolgedessen wurde die einwandfrei ermittelte Jodzahl des ursprünglichen Fettes, die zu 38,8—36,8—34,5—34,6 festgestellt worden war, zur Berechnung der Menge der Ölsäure benutzt. Aus der Differenz zwischen dieser u. der Menge der gesamten nichtflüchtigen SS. ergab sich die Menge der festen nichtflüchtigen SS. Das mittlere Mol.-Gew. dieser wurde gefunden zu 238,5—240,5—237,2—240,0. Es liegt zwischen dem Mol.-Gew. der Myristinsäure (228) und dem der Palmitinsäure (256), und zwar ersterem sehr nahe. Folglich kann Stearinsäure, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur in verschwindender Menge zugegen sein, während der Gehalt an Myristinsäure erheblich sein muß. Unter Vernachlässigung eines etwaigen Gehaltes an Stearinsäure findet Vf. auf Grund seiner Unterss. die Zus. von 1 g Butterfett zu:

Buttersäure	in mg	35,3	35,8	32,7	33,5
Capronsäure	„	25,0	12,6	17,3	16,8
Caprylsäure	„	10,3	28,7	18,9	22,1
Flüchtige, unl. SS.	„	17,5	24,0	18,3	21,1
Ölsäure	„	427,5	405,3	379,8	380,9
Myristinsäure	„	253,5	229,4	307,0	260,0
Palmitinsäure	„	171,8	208,4	168,9	209,6

Vf. bemerkt, daß das von ihm eingeschlagene Verf. manches Mißliche an sich hat, und daß die Schlüsse, zu denen es führt, nicht völlig eindeutig sind, daß es aber immerhin, sumal einwandfreie Verss. zur quantitativen Trennung der einzelnen SS. nicht vorhanden sind, genügt, einen Einblick in die chemische Natur des Butterfettes zu gewähren. Es scheint die Stearinsäure im Butterfette eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen, die Myristinsäure dagegen einer der Hauptbestandteile zu sein. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 288—96. Juli. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLK.

C. Hartwich, *Die indischen Bohnen*. Der Gehalt der giftigen indischen Bohnen an HCN schwankt nach den bisher hierüber vorliegenden Angaben von 0,25 bis 250 mg in 100 g. Wenn es nun auch gelingt, Bohnen mit geringem Gehalte an

HCN durch sachgemäße Zubereitung zu entgiften, so ist Vf. doch im Gegensatze zu ARRAGON (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 530; C. 1906. II. 1849) der Ansicht, daß sie durchweg als Nahrungsmittel nicht zugelassen werden sollten; denn es besteht keine Gewähr, daß Bohnen mit hohem Gehalte an HCN auch völlig entgiftet werden können, und daß in jedem Falle bei ihrer küchengemäßen Zubereitung mit der gebotenen Sorgfalt verfahren werden wird. Bohnen mit einem gewissen Höchstgehalte an HCN zuzulassen, wie dies in Frankreich geschieht, wo 20 mg in 100 g als obere Grenzen gelten, ist auch nicht zu billigen, da es nicht durchzuführen ist, alle zur Einfuhr bestimmten Bohnen daraufhin zu prüfen, u. da dann die Möglichkeit vorliegt, daß durch Mischung giftiger Bohnen mit ungiftigen ein den gesetzlichen Vorschriften entsprechender Gehalt der Mischware an HCN erreicht wird. Eine dem Vf. vorliegende Probe mit 4,68 mg HCN in 100 g hat sich bei näherer Prüfung u. Mk. als eine solche Mischware erwiesen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 75—77. 9/2.) RÜHLE.

Walter Busse, *Über die giftige Mondbohne (Phaseolus lunatus L.)* Veranlaßt durch die Mitteilung von HARTWICH (vgl. vorstehendes Referat) teilt Vf. mit, daß nach seinen, wie auch nach ARRAGONs Erfahrungen die Mondbohne bei sachverständiger Zubereitung in der Küche völlig entgiftet werden kann; Beweis hierfür ist die ausgedehnte Verwendung, die sie in Indien und Ostafrika als Volksnahrungsmittel findet. Durch genügend langes Kochen kann die Mondbohne ihrer giftigen Eigenschaften völlig beraubt werden, ebenso wie die giftige, gleichfalls HCN-haltige Spielart des Maniok. Wenn in Europa nach dem Genuße der Mondbohne Vergiftungsfälle beobachtet worden sind, so kann dies demnach nur auf mangelhafte Zubereitung zurückgeführt werden, wenn nicht auf den Genuß nachträglich verdorbenen Bohnengemüses. Wenn auch die Giftigkeit der Mondbohne je nach Standort und Varietät wechselt, und es selbst gelingt, HCN-freie Bohnen zu ziehen, Erfahrungen, über die auch GUIGNARD (Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 129. 193. 337. 401; C. 1906. II. 1849) berichtet, so ist doch stets damit zu rechnen, daß importierte Bohnen stark giftig sein können; da aber im europäischen Haushalte die Kenntnis der richtigen Zubereitung der Mondbohne nicht voraussetzen ist, so empfiehlt Vf. ein Verbot der Einfuhr derselben nach Deutschland, wie dies HARTWICH für die Schweiz getan hat. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 737—39. 15/6. Berlin.) RÜHLE.

W. Schellmann, *Bananenmehl*. Das Bananenmehl, hergestellt durch Auslaugen der frischen Früchte durch W. und Trocknen des Unl. durch künstliche Wärme, besitzt einen hohen Nährwert und eignet sich bei der weiten Verbreitung der Banane in deutschen Schutzgebieten zur Ausfuhr. Vf. hat das Bananenmehl analysiert und gibt folgende Daten, neben welche zum Vergleich die eines indischen Bananenmehls gesetzt sind:

	Afrikanisches Mehl		Indisches Mehl	
Wasser	19,64%	—	12,63%	—
Asche	0,79 „	0,95%	1,57 „	1,77%
Stärke	74,71 „	85,36 „	74,02 „	83,37 „
Protein	3,69 „	4,41 „	4,25 „	4,79 „
Fett	0,51 „	0,61 „	0,98 „	1,11 „
Rohfaser	1,14 „	1,38 „	0,37 „	0,42 „

(Der Pflanz 2. 353—56. 29/12. 1906.)

LÖB.

G. Salomone, *Konservierung von Früchten mit Formaldehyd*. Man konserviert vielfach Früchte bereits durch Eintauchen in 3%ig. Formalinlg. u. darauffolgendes

Trocknenlassen. Durch Verss. mit *Kirschen, Pfirsichen, Trauben, Birnen und Äpfeln* zeigte Vf., daß die Früchte sich durch Eintauchen in 3%ig. MERCK'sche Formalinlsg. konservieren lassen, u. zwar wurden um so weniger Früchte schlecht, je länger (10—60 Minuten) das Eintauchen gedauert hatte. Am leichtesten lassen sich Früchte mit leicht durchlässiger Schale und mit festem Fleisch konservieren, Birnen und Äpfel z. B. besser als Pfirsiche. Äußerlich zeigen sich die mit Formaldehyd behandelten Früchte kaum verändert, dagegen läßt sich in ihrem Saft Formaldehyd nachweisen, besonders wenn man die konservierten Früchte im H₂O-Dampf destilliert und das Destillat prüft. Formaldehyd verbindet sich bekanntlich mit den Eiweißsubstanzen. Wie daher zu erwarten und schon von anderer Seite auch behauptet worden, nimmt durch Behandlung mit Formaldehyd die Verdaulichkeit der Früchte ab. So fand Vf. z. B. bei Kirschen mit Gesamt-N 2,4%, 14,3%, desselben verdaulich, nach 20 Min. langer Einw. von Formaldehyd nur 10,3, nach 60 Minuten nur 5,0%. Die analogen Zahlen waren für Pfirsich: Gesamt-N 3,5, davon 24,0%, verdaulich, nach 20' 19,3 und nach 60' 13,0; für Trauben: Gesamt-N 1,18, davon verdaulich 40,4, nach 20' 33,5 und nach 60' 24,4; für Birnen: Gesamt-N 1,3, davon verdaulich 11,3, nach 20' 8,2, nach 60' 3,1; für Äpfel: Gesamt-N 1,3, davon verdaulich 15,4, nach 20' 10,1 und nach 60' 5,5%. Nach diesen Verss. ist die neue Konservierungsmethode für Früchte vom Standpunkt der Ernährung aus durchaus nicht zu empfehlen. (Giorn. Farm. Chim. 56. 289—94. 15/7.) ROTH-Cöthen.

Agrikulturchemie.

Ernst Murmann, Versuche über die Salpeterbildung im Boden. Vf. stellte Verss. an, in welchem Grade die Beigabe von CaCO₃ und MgCO₃ zur Ackererde bei steigender Menge die Salpeterbildung beeinflußt, oder ob der Salpeter selbst bei Luftzutritt abnimmt. Es zeigte sich ein rapides Hinaufschnellen des Salpetergehaltes bei nur 0,1% CaCO₃, bei größeren Dosen (2%) scheint eine geringe Abnahme zu erfolgen. (Österr. Chem. Ztg. [2] 10. 181. Pilsen. Juli.) BRAHM.

A. J. Van Schermbeck, Über Humussäuren. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von MALKOMESIU und ALBERT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 509; C. 1905. I. 288), indem er die Bezeichnung „Humussäuren“ überhaupt als einen wissenschaftlichen Lapsus ansieht und auch im einzelnen die Versuchsergebnisse der genannten Arbeit für völlig wertlos hält. Vf. deutet die bisher als Humussäuren bezeichneten Fällungen als Absorptionskomplexe, welche sich bilden, indem Kolloide und Harze durch Elektrolyte zum Ausfällen gebracht werden. Schließlich gibt Vf. eine Vorschrift zur Best. der Acidität, sowie zur Melioration eines kranken Bodens. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 517—25. 31/5. Wageningen. Chem. Lab. der Reichslandwirtschaftl. Schule.) POSNER.

W. Van Dam, Über den Gebrauch von Manganverbindungen als Düngemittel. Den günstigen Einfluß, den Mn-Salze auf das Wachstum gewisser kranker Haferpflanzungen haben, möchte Vf. nicht ohne weiteres einer Veränderung des Bodens zugeschrieben sehen, wie dies SJOLLEMA (S. 424) tut. Vielmehr ist er auf Grund von Angaben der Literatur geneigt, sich diese Wrkg. als die Folge einer gesteigerten Chlorophyllbildung in der Pflanze zu erklären. (Chemisch Weekblad 4. 391—97. 22/6. [Juni.] Leiden.) LEIMBACH.

Conrad Amberger, Der Einfluß der Fütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes. Bei 5 Butterproben, die von stark und anhaltend mit Rüben gefüt-

terten Kühen stammten, zeigten sämtliche Konstanten, abgesehen von der REICHERT-MEISSELschen Zahl (RMZ.), anormale Werte. Hierdurch wurden Fütterungsverss. an 2 Kühen veranlaßt, die den Einfluß einer sehr verstärkten Rübenfütterung, den einer Fütterung von Biertrebern, denen 3 Pfund Rohrzucker (entsprechend dem Zucker von 50 Pfund Rüben) zugelegt wurden, und endlich die Wrkg. eines aus angebrühten Malzkeimen bestehenden Futters aufklären sollten. Bei der ersten Fütterungsart ging die Menge der ungesättigten Säuren des Butterfettes zurück, während die Säuren mit niedrigem Mol.-Gew. und die flüchtigen unl. Säuren vermehrt wurden. Der Einfluß der Zuckersulage äußerte sich in ähnlicher, wenn auch nicht so starker Weise. Die Malzkeime erniedrigten stark die RMZ., weniger stark die VZ. und die POLENSKESche Zahl und erhöhten erheblich die Jodzahl. Es konnten demnach bei den gleichen Tieren durch den Wechsel von Fütterungsarten, die sich nicht oder nur wenig von den landläufigen unterschieden, Butterfette erhalten werden, die einmal Gemischen von Butterfett mit Pflanzensfett, das andere Mal Gemengen von Butterfett mit Talg, bezw. Margarine gleichen. Die Schwankungen der Konstanten betrugen bei der RMZ. 15 Einheiten (16–31), bei der VZ. 20 Einheiten (219–239) und bei den Jodsahlen 18 Einheiten (21–39). (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 13. 614–21. 15/5. Erlangen. Unters.-Anst. f. Nahr.- u. Genußm.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Wyrubow, *Über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen*. Vf. polemisiert gegen WULFF (Ztschr. f. Krystallogr. 42. 558; C. 1907. I. 497), tadelt dessen Arbeitsmethode und hält aufrecht, daß wenigstens bei den beliebig mischbaren Körpern die Brechungsindices der Mischungen eine ununterbrochene lineare Funktion derjenigen ihrer Endglieder darstellen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 94 bis 101. April.)

HAZARD.

Fred Wallerant, *Über polymorphe Umwandlungen isomorpher Gemische von drei Körpern*. Gemische der Nitrate von Ammonium, Thallium und Cäsium krystallisieren beim Abkühlen so, daß die erstarrte M. stets eine Fläche mit nach unten gerichteter Konvexität aufweist, sind in einem gewissen Stabilitätsfelde regulär, erleiden aber dann nach der Beteiligung jedes der drei Körper abweichende Umwandlungen. Im allgemeinen werden sie bei der Abkühlung rhomboedrisch, pseudokubisch. Gemische, in denen das Thalliumsalz überwiegt, werden dann aber bei 80° oder ein wenig darunter rhombisch, in solchen mit reichlichem Ammoniumnitrat nehmen die kubischen Krystalle tetragonale Struktur in einem bestimmten Felde an und werden schließlich, wenn das Ammoniumsalz in ausreichender Menge vorhanden ist, in einem Felde monoklin und endlich rhombisch. In der Projektion erhält man zwischen den Stabilitätsbereichen der einzelnen Modifikationen Lagunen, innerhalb deren die kubischen Krystalle zum Teil die Symmetrie der einen, zum anderen Teil die der anderen Modifikation annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1373–74. [17/6.*].)

HAZARD.

A. Johnson, *Tschermaks Zwillingstheorie und das Gesetz der Glimmerswillinge*. TSCHERMAK schreibt der Krystallmolekel 3 Hauptanziehungsrichtungen zu, a, b, c, parallel drei nicht in einer Ebene liegenden Krystallkanten, und erklärt, je mehr „Molekularlinien“ zusammenfielen, desto wahrscheinlicher sei die Zwillingsbildung. Demnach sei seine 1. Art, bei der $+a$ u. $+b$ mit $-a'$ u. $-b'$ zusammenfallen, häufiger als die 2. Art ($+a$ u. $+a'$). Vf. erklärt die Identifizierung der

3 Hauptanziehungsrichtungen mit Krystallkanten unter Vernachlässigung der Flächennormalen für willkürlich u. entwickelt, daß die 2. Art ebenso wahrscheinlich und häufig ist, wie die erste. Nach ihm lautet das Gesetz der TSCHERMAKschen Glimmerzwillinge: Zwillingsachse = $[310]$, der BRÖGGERschen Eudidymitzwillinge = $[130]$, der BRÖGGERschen Hydrargillitzwillinge = $[130]$, der BEER-PLÜCKERschen Cyanitzwillinge = $[010]$. Diese Deutung der Glimmerzwillinge ist mit der TSCHERMAKschen so lange identisch, als Abweichungen der Winkel $[110]$: $[1\bar{1}0]$ von 120° nicht gefunden sind. Die Drillingswinkel des Natriumuranylacetats des Eudidymits und Hydrargillits nähern sich der hexagonalen Symmetrie mehr als die Rechnung ergibt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 400—9. 1/7. Königsberg.)

HAZARD.

L. HENNER, *Zur topischen Zahl*. Vf. hat gefunden, daß die topische Zahl (vergl. SOMMERFELDT, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 2; C. 1907. I. 752) auch für den größten Teil der krystallinischen Schiefer, und zwar der Erstarrungsgesteine wie Sedimentabkömmlinge gilt, ja daß auch sehr viele für die krystallinen Schiefer typische Mineralien die gleiche Zahl zeigen. Man wird also nach einem allgemeineren Grunde suchen müssen, als ihn die magmatische Differentiation bietet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 438—42. 15/7. Zürich.)

HAZARD.

J. C. H. MINGAYE, *Notizen aus dem chemischen Laboratorium, Department of Mines*. Genaue Unters. haben die Ggw. von Vanadium in geringen Mengen in den verschiedensten Gesteinen und Mineralien erwiesen. So fanden sich in 13 Basaltproben Spuren bis 0,06%. Grünlichgelbe Flecken auf Eisenerzen, sowie Bauxitproben enthielten V. Auch in grüngelb gefärbten Tonbändern in der Kohle von Leconfield Colliery ließ es sich nachweisen, während die Kohle selbst 0,02—0,12% ergab. Bogheadkohle lieferte 0,01—0,05%. An Ziegeln aus Tonen der County of Cumberland zeigt es sich durch gelbgrüne und rötliche Flecken an, die diese bei der Oxydation an der Luft annehmen. Diese färbende Substanz ist in W. mit gelblicher Farbe l. und besteht im wesentlichen aus V u. K. Weißer Ton von Newbridge (County of Bathurst) lieferte 0,08% und in der Asche einer argentini-schen Braunkohle, die 0,63% der Braunkohle ausmacht, fanden sich 38,22% V_2O_5 . Aschenrückstände schottischer Ölschiefer gaben 0,01—0,12% V_2O_5 . — Eine Analyse von Montanit aus der Nanina Bismuth Mine (bei Yars, N.S. Wales) zeigte 57,73 Bi, 19,15 Te, Spur Se, 0,40 Fe, 0,24 Cu, 1,78 Mn, 0,08 Mg, Spuren Ca, 2,52 Rückstand, 1,05 CO_2 , 1,61 H_2O , 15,44 H_2O , D. 6,823. (Rec. of the Geol. Surv. of N.S. Wales 7. 219—21; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 411. 13/7. Ref. PHILIPP.)

HAZARD.

O. BÜTSCHLI, *Über Gaylussit und ein zweites Doppelsalz von Calcium- und Natriumcarbonat*. (Vgl. C. 1907. I. 1138.) Im Anschluß an gelegentliche Beobachtungen über die Einw. starker Kalilauge auf die aus kohlen-saurem Kalk bestehenden Skelettnadeln gewisser tierischer Schwämme hat Vf. gefunden, daß man hierbei zwei hexagonal krystallisierende Doppelsalze von K_2CO_3 und $CaCO_3$ erhalten kann, nämlich (A) $2CaCO_3, 3K_2CO_3, 6H_2O$ und (B) $CaCO_3, K_2CO_3$. Vf. hat nun den sogenannten Gaylussit näher studiert. Der Gaylussit kann leicht erhalten werden, wenn man 4—5 g $CaCl_2$ in wenig W. löst und mit viel gesättigter Sodalg. übergießt. Die gallertartige Fällung von amorphem $CaCO_3$ geht in einigen Stunden in Gaylussit über. Derselbe entsteht auch, wenn man die oben erwähnten Kaliumdoppelsalze mit Sodalg. behandelt. Der Gaylussit verwittert bei 105° rasch. Trockenes, gefälltes $CaCO_3$ liefert bei $40—50^\circ$ mit Sodalg. keinen oder sehr wenig Gaylussit. Mit einem Gemisch von gleichen Teilen 35%ig. Natronlange und gesättigter Sodalg. entstehen dagegen rhombische oder monokline Krystalle eines anderen Doppelsalzes. Bleibt bei 105° völlig unverändert. Die Zus. dieses Salzes

ist anscheinend $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Beide Natriumdoppelsalze geben mit Pottaschensg. das obengenannte Kaliumdoppelsalz (A). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 556–60. 14/6. Heidelberg.)
POBNER.

A. Lacroix, *Ein neues Mineral aus den heißen Fumarolen der jüngsten Vesuv-eruption*. Vf. untersucht die Fumarolenprodd. im Dünnschliff oder als Pulver in Canadabalsam und benutzt die chemische Analyse und Synthese zur Sicherstellung der gewonnenen optischen Resultate. Prodd. sehr h. Fumarolen eines im vergangenen Oktober noch weißglühenden Lavastromes enthielten zunächst neben Sulfaten sehr reichliche Chloride, später fast nur noch Sulfate und unter diesen Aphthitalit, optisch wohl charakterisiert. In einigen Stufen des letzteren wurden winzige, dünne Lamellen eines stark doppeltbrechenden, einachsigen, optisch negativen Minerals beobachtet, die sich durch W. herauswaschen ließen und alsdann bisweilen schöne, hexagonale Konturen aufwiesen. Kochendes W. zersetzt dieselben, und in dem schweren Rückstand findet man alsdann Anglesit. Das Mineral ist wasserfrei, schm. leicht, ist in HNO_3 l. und gibt Rkk. auf H_2SO_4 , Pb, K und Na. Die Analyse ergibt nach Abzug der Verunreinigungen (Hämatit, NaCl) $29,4 \text{ SO}_3$, $54,8 \text{ PbO}$, $12,3 \text{ K}_2\text{O}$, $3,5 \text{ Na}_2\text{O}$ oder annähernd die Formel $\text{SO}_4(\text{K}, \text{Na})_3 \cdot \text{SO}_4\text{Pb}$. Vf. schlägt als Name für das leicht künstlich darzustellende Mineral *Palmierit* vor u. stellt dasselbe zum Glauberit, Vanthoffit und Langbeinit. — In Gestalt von stark doppeltbrechenden, optisch negativen und einachsigen Rhomboedern (gelegentlich mit dem Prisma) fand Vf. auch das Aluminiumchlorid, den *Chloralumin*, in den Fumarolenprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1397–1401. [24/6.*])

HAZARD.

Paul Gaubert, *Über die Brechungsindices einiger Mineralien*. Vf. ermittelte im Natriumlicht die Brechungsindices des *Heulandits* (hier zugleich die Änderung derselben beim Ersatz des W. durch Erhitzen in verschiedenen Fl.), *Syngenisit*, *Erythrin*, *Apatit*, *Gorceixit*, *Pharmakosiderit*, *Willemit* u. *Beryllonit*. An dem gleichen Material hatte JANNETTAZ die Wärmeleitung studiert. Wegen der Zahlen sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 104–8. April.)

HAZARD.

W. Wahl, *Die Enstatitaugite. Eine Untersuchung über monokline Pyroxene mit kleinem Winkel der optischen Achsen und niedrigem Kalkgehalt*. Von den Pyroxenen der Diabase von Föglö (Ålands-Inseln) und der Westküste des Onegasees werden neue Analysen gegeben, im übrigen zeigte die Unters. der verschiedensten monoklinen Pyroxene aus Diabasen, Pyroxenandesiten, Gabbros, Basalten, dem Siderolith von Uifak und Meteoriten, daß der kleine optische Achsenwinkel Pyroxenen zukommt, die sich hauptsächlich durch ihren niedrigen Ca-Gehalt ähneln, und daß alle diese kalkarmen Pyroxene zu isomorphen Serien gehören, deren Endglieder einerseits die monoklinen Pyroxene der Diopsid-Hedenbergitreihe und die diopsidischen und basaltischen Augite sind, andererseits die einfachen Magnesium- u. Eisenmetasilicate. Weiter scheinen die Sesquioxyde in den basaltischen Augiten und anderen sesquioxydreichen Augiten nicht an das MgO-Silicat , sondern an das CaO-Silicat gebunden zu sein, dann wäre das TSCHERMAKsche Mg-Al-Silicat allgemein durch das von demselben Autor beim Meteoriten von Angra dos Reis erwähnte $\text{Silicat CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ zu ersetzen. Der Unbequemlichkeit, Glieder der von ihm speziell untersuchten Gruppe immer durch Aufrechnen ihrer Eigenschaften zu charakterisieren, sucht Vf. dadurch zu begegnen, daß er der ganzen Gruppe die Bezeichnung *Enstatitaugite* verleiht, weiter möchte er die monoklinen Pyroxene der Chondrite, die sich optisch von den rhombischen hauptsächlich durch ihre schiefe Auslöschung unterscheiden, *Klinoenstatit*, *Klinobronsit* und *Klinohypersthen* nennen. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. 26. 1–131. Helsingfors.)
ETZOLD.

Peter Tschirwinaki, Krokydolith aus dem Bezirk Minussinsk in Sibirien. Das dem Riebeckit, besw. dem Krokydolith bei Griquatown (Südafrika) nahestehende Mineral bildet 3—5,5 cm dicke, sehr harte (7,5) Platten, die zur Plattung stengeligerfaserig struiert sind. D^{10}_D 3,16. U. Mk. zeigen die Fäserchen starke Licht-, aber sehr schwache Doppelbrechung (positiv). Optischer Charakter der Hauptsone negativ. Nach der Analyse 53,90 SiO_2 , Spuren TiO_2 , 16,89 Fe_2O_3 , 7,92 FeO , 0,44 CaO , 1,12 MgO , 0,96 H_2O , 18,77 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ (aus der Diff.) ist auf die Formel $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Fe, Ca, Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$, oder $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 + (\text{Fe, Ca, Mg})\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ zu schließen. Na_2SiO_3 ist im Pektolith nachgewiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 435—38. 15/7. Kiew.)

HAZARD.

O. Mügge, Radioaktivität als Ursache der pleochroitischen Höfe des Cordierits. Da viele Mineralkristalle durch Radiumbestrahlung farbig werden, war zu vermuten, daß manche Minerale der Radioaktivität der Gesteine und ihrer Zersetzungsprod. ihre Farbe verdanken. Besonders stark radioaktiv ist der Zirkon, und es gelang, die vom Cordierit bekannten Höfe desselben durch Auflegen von Radiumbromid nachzuahmen. Diese Höfe wurden auch wie die natürlichen durch Erhitzen schwächer. Da der Gehalt des Zirkons an radioaktiver Substanz nur wenige Milliontel Prozente ausmacht, scheint es erklärlich, daß die natürlichen Höfe nur sehr langsam entstehen und den Cordieriten junger Gesteine fehlen. Damit könnte umgekehrt aus dem Dasein von Höfen auf ein beträchtliches Alter geschlossen werden. Entsprechende Verss. mit Biotit sind im Gange. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 397—99. 1/7. Königsberg.)

HAZARD.

O. Stutzer, Der Stammbaum der Erzlagerstätten. Vf. faßt seine Erörterungen der Bedingungen und Möglichkeiten, unter denen sich Erze abscheiden, in der folgenden genetischen Tabelle zusammen: I. Erzlagerstätten primärer Entstehung (das Metallatom entstammt einem Eruptivherde). a. Magmatisch entstandene Lagerstätten, nämlich: 1. Magmatische Ausscheidungen in situ, 2. magmatische Gänge, 3. magmatische Ergüsse. b) Kontaktlagerstätten (Entstehung: magmatisch-pneumatolytisch oder pneumatolytisch-hydrotogen?). c) Ergänge pneumatolytisch-hydrotogener Entstehung (Übergänge nach unten zu in magmatisch-pneumatolytische und schließlich magmatische Gebilde, nach oben zu in hydrotogen-pneumatolytische und schließlich in rein hydrotogene Ergänge). d) Ergänge hydrotogener Entstehung (Absätze juveniler Gewässer, nämlich: 1. gangförmige Erze (typische Gänge, Imprägnation poröser Schichten, Verdrängung ll. Gesteine), 2. schichtige Erze (Quellinter, Sediment unter Wasserbedeckung). — II. Erzlagerstätten sekundärer Entstehung. a) Entstanden durch mechanische Umlagerung anderer Erzlagerstätten oder metallhaltiger Gesteine. b) Entstanden durch chemische Auslaugung eines im Gestein schon früher vorhandenen Metallgehaltes und durch Wiederabsatz (gangförmiger Absatz, schichtiger Absatz). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 317—20. 29/6. Freiberg i. S.)

ETZOLD.

O. Stutzer, Anorganische Graphitvorkommen in Lappland. SVENONIUS fand Graphit an der Grenze: Gabbro und Granit, resp. Syenitgranulit, also zwischen Eruptivgesteinen, Vf. in sersetztem Gabbro, also in einem Eruptivgestein. Vermutet wird, daß dieser Graphit auf anorganischem (pneumatolytischen?) Wege entstanden sei. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 433—35. 15/7. Freiberg i. S.)

HAZARD.

J. C. H. Mingaye, Monazitvorkommen in den Beachsanden des Richmond River, N. S.-Wales. In den gold-, platin-, osmiridium- und sinnführenden Sanden ist seit kurzem auch Monazit entdeckt worden. Ein Sand ergab nach Ausschlämmen des Pt, Au u. der reichlichen Zinnerze:

P ₂ O ₅	Ca ₂ O ₃	La ₂ O ₃ + Di ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ThO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
18,89	22,42	22,95	0,16	0,46	6,68	0,14	2,08	Sp.
CaO	MgO	ZrO ₂	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	H ₂ O	Summe	D.	
1,32	Sp.	15,36	9,03	1,10	0,10	100,69	5,224.	

Methode im allgemeinen nach PENFIELD. (Rec. of the Geol. Surv. of N. S. Wales 7. 222—26; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I 411—12. 13/7. Ref. Philipp.)

HAZARD.

G. Bardet, *Einschlüsse von Quarzkrystallen, Rutil und Eisenspat in einem Quarz aus Uruguay*. Der untersuchte große Quarzkrystall schließt ein Eisenspat-rhomboeder, zahlreiche Rutilnadeln in sagenitischer Verwachsung und mehrere kleine Quarzkrystalle ein, welche letztere vom Rutil durchspießt werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 101—4. April.)

HAZARD.

A. de Bomen, *Die paläozoischen, nicht granitischen Ganggesteine der Pyrenäen*. Die untersuchten, im allgemeinen dunklen Ganggesteine setzen im Granit und Paläozoicum der Pyrenäen auf. Ihre Bestandteile gehören zwei Generationen an, von denen die erste stärker differenziert ist als die zweite. Folgende 5 Typen werden unterschieden: 1. Typus Riou-Maou, Hornblendelabradorit, 2. Typus Vallée du Lys, Mikrodiorit mit Labrador und Hornblende, 3. Typus Lac Bleu, intersertaler Diabas, durch Verfeinerung des Korns in sehr glasigen Labradorit übergehend, 4. Typus Arbizon, gleichfalls ein intersertaler Diabas, der in einen vom Labradorit des Lac Bleu sehr abweichenden Augitandesit übergeht, 5. Typus Piquette, hornblendeführender Augitandesit. — 3 und 4 sind von den ophitischen Diabasen, die nur in kleinen Massiven, nicht in Gängen auftreten, scharf abgehoben. Von allen den Typen werden zahlreiche Analysen gegeben und auf Grund derselben Vergleiche gezogen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 110—216. Mai.)

HAZARD.

H. F. Bain, *Sedigenetische und igneogenetische Erze*. Die sedigenetischen Erze sind durch mechanische oder chemische Konzentration eines schon im festen Gestein vorhanden gewesen Mineralgehaltes, also meist auf sedimentärem Wege entstanden. Der Metallgehalt igneogenetischer Erze entstammt direkt einem Eruptivgesteine. Beide Entstehungsweisen können ineinander übergehen (sedi-igneogenetische und igneo-sedigenetische Erze). (Economic Geology I 331—39; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 406. 13/7. Ref. STUTZER.)

HAZARD.

E. Ebler, *Über die Radioaktivität der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. Hardt*. (Vgl. Verh. naturhist.-med. Ver. Heidelberg [N. F.] 8. 435; C. 1907. I. 1281.) Das erste Glied der RaUTh-Reihe, ein radioaktives Alkalimetall, ist bislang unbekannt. Vielleicht findet es sich neben Rb und Cs in dem Quellwasser und den Sedimenten der Dürkheimer Maxquelle, die ihrer Zeit der Spektralanalyse die ersten neuen Elemente lieferten. Die Elektroskope des Vfs. erlauben die Best. von 5—6 Volt bei Spannungen von 100—250 Volt.

Das getrocknete und jeder elektrostatischen Ladung beraubte Quellgas (meist CO₂) wird direkt in die App. eingeführt. Der Emanationsgehalt wird berechnet unter Berücksichtigung des Zerstreungsvermögens gewöhnlicher CO₂ vom selben Feuchtigkeitsgehalt und der induzierten Aktivität. Die mit 1 l Quellgas enthaltene Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $7,7 \times 10^{-8}$ E.S.E. Zur Unters. des Quellwassers wird das Fontanoskop von ENGLER und SIEVEKING benutzt. Die in 1 l Maxquellenwasser enthaltene Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $2,4 \times 10^{-8}$ E.S.E. (Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Emanation im Gasraum und im W. 0,33.) Die Quelle liefert in 24 Stunden 20 kg Sediment. In 10 g kann spektroskopisch kein Ba nachgewiesen werden. 125 g lufttrockenes Sediment unterhalten, 12 Stunden nach der Entnahme aus der Quelle, einen Sät-

tigungsstrom von 32×10^{-8} E.S.E., nach drei Monaten beträgt der Strom nur noch $12,8 \times 10^{-8}$ E.S.E. Dieser Wert bleibt dann konstant (Beobachtungsdauer 5 Monate). Die Aktivität des Sediments ist im Vergleich zu der des Gases u. des W. hoch.

Die Halbierungskonstante der Emanation ist im Mittel 4,34 Tage (für Ra im Mittel 3,8 Tage). Die ersten Werte schwanken stark, später ergeben sich konstante, aber etwas zu hohe Werte, so daß das Vorhandensein einer geringen Beimischung einer langsamer als Ra-Emanation zerfallenden Emanation nicht ausgeschlossen ist.

Die induzierte Aktivität des Sediments wird auf einem negativ aufgeladenen Pb-Draht niedergeschlagen, beim Gas wird die Fontanoskopkanne benutzt. Die von der Quellemanation hervorgerufene induzierte Aktivität ist zum größten Teil mit induzierter Radiumaktivität identisch. Doch ist vielleicht noch eine geringe fremde Beimischung vorhanden (Th oder Radiothorium?). Die chemisch-analytische Unters. des Sediments kann allein hier Klarheit schaffen.

Ausgekochtes, filtriertes Quellwasser zeigt noch nach 1 Monat eine Aktivität, die einem Sättigungsstrom von $0,27 \times 10^{-8}$ E.S.E. pro l entspricht. Wenn die radioaktive Substanz Ra ist, würden ca. 250 l W. so viel Ra enthalten wie 1 g Uranpecherarrückstände. 1 l nochmals ausgekochte Mutterlange (D^{14} , 1,315) unterhält nach 2 Wochen noch einen Strom von $2,03 \times 10^{-8}$ E.S.E. Die Vermutung, daß das so angereicherte Element zur Alkaligruppe gehört, liegt nahe, da die bekannten Elemente leichter sedimentiert werden. Ba läßt sich selbst in 10 l Quellwasser nicht nachweisen, ebensowenig hat BUNSEN in der Mutterlange Ba gefunden, nur Sr, Mg und Ca. Scheidet man die Erdalkalien aus der Mutterlange ab, so ist der Nd. nicht aktiv, sondern alle Aktivität ist in der Lsg. geblieben! Auch der Sulfatniederschlag ist inaktiv!

Die Mutterlange wird vom Vf. weiter untersucht; der Vf. untersucht ebenfalls die von BUNSEN aus der Dürkheimer Mutterlange dargestellten Rb- und Cs-Rückstände und prüft, ob auch andere Ca- und Rb-Vorkommnisse radioaktiv sind. (Verh. d. naturhist. u. med. Ver. zu Heidelberg [2] 9. 87—115. Juni. [April.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Feruccio Zambonini, *Über die Radioaktivität des Cotumnits vom Vesuv*. Der Vf. beginnt mit der Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Radioaktivität italienischer Laven, Tuffe u. dgl. Die Radioaktivität kann aber in solchen Massen sehr ungleichmäßig verteilt sein, und eine Unters. der einzelnen Mineralien empfiehlt sich. Der Cotumnit als Pb-haltiges Mineral, der bei jedem Ausbruch auftritt, reist besonders zur Unters., weil sich das Pb in allen radioaktiven Mineralien (als Zerfallsprod. des U?) findet. Ein Cotumnitvorkommen von einer im April 1906 entstandenen Fumarole bei der Punta del Nasone zeigte sich 1,1 mal so aktiv als Uranylinitrat; etwa ebenso stark war ein Cotumnit von 1872; er ist also das weitaus aktivste italienische Mineral. Die Vermutung ist diskutabel, daß die schwache Radioaktivität der Laven und Tuffe zum guten Teil von kleinem Einsprengungen Pb-haltiger Mineralien herrührt. Im Cotumnit ist kein U nachgewiesen worden. An den Fumarolen des Vesuvkraters kommen noch mehr stark aktive Mineralien vor. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 975—78. 16/6.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Kotera Jimbo, *Allgemeine Notis über japanische Meteoriten*. Bekannt sind 30 Meteoriten, die 16 Fällen entsprechen und in der Hauptsache Steine sind. Von Yonōsu, Kesen und Shirohagi werden Analysen gegeben. In letzterem fand KODERA 89,497 Fe, 9,303 Ni, 0,827 Co, 0,011 Sn, 0,138 Cu, 0,064 P, 0,219 S, 0,219 C, 0,027 Unl. in HCl. D. 7,88. Gewicht 22,7 kg, entdeckt 1890. (Beitr. z. Min. v. Japan 1906. Nr. 2. 30—52; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 367—69. 13/7. Ref. BAUER.)

HAZARD.

O. C. Farrington, *Der Rodeometeorit*. Der 1852 gefundene, 44,1 kg schwere,

zuerst als Amboß in einer Schmiede benutzte Oktaedrit enthält kleine Plessitfelder umschließende und von Schreibersit durchkreuzte Lamellen, die von Wickekamasit eingehüllt werden. Ein graphitartiger, zerreiblicher Knollen mit D. 2,38, frei von Kamasithülle, soll mit Eisencarbid gemengter Graphit sein. NICHOLS fand 89,84 Fe, 8,79 Ni, 0,28 Co, 0,07 Cu, 0,80 P, 0,02 S, 0,09 C. Das Eisen hat Ähnlichkeit mit dem von Bella Roca. (Field Columbian Museum. Geol. Ser. 3. [1] 1—6; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 362—63. 13/7. Ref. LINCK.) HAZARD.

O. C. Farrington, *Der Shelburne- und der South Bend-Meteorit*. Der erstere Chondrit fiel am 13. Aug. 1904 abends 8 Uhr durch das Holzdach eines Schuppens u. ist schon von BORGSTRÖM beschrieben worden. Er hat D. 3,504, ist leicht zerreiblich, enthält Chondren von Enstatit u. Olivin u. wird von Nickeleisen u. Troilit durchzogen. — South Bend ist ein Pallasit, wurde 1893 gefunden, wiegt 2,374 kg, hat D. 4,28, enthält in Eisen eingelagerte, bis 12 mm große Olivine, mit Graphithülle, um die sich stellenweise eine Tänitlamelle, im übrigen aber dicke Kamasitbalken legen. Die Zwickel zwischen den Kamasitbalken sind mit Plessit erfüllt. NICHOLS fand 90,22 Fe, 9,35 Ni, 0,26 Co, 0,11 Cu, 0,05 P, 0,05 S. (Field Columbian Museum. Geol. Ser. 3. [2] 1—23; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 365. 13/7. Ref. LINCK.) HAZARD.

E. Cohen, *Meteorstein, gefallen bei der St. Markus-Missionstation, Transkei, am 3. Januar 1903*. Die Arbeit wurde nach dem Tode des Vfs. von KLEIN veröffentlicht. Der 13,783 kg schwere Chondrit ist sehr fest und erweist sich durch Eisenspartikel stark getrübt, so daß man nur Enstatit, Olivin, Nickeleisen, Troilit, vielleicht noch Quarz erkennen kann. Die Chondren bestehen entweder aus Eisen mit Olivin und Enstatit oder aus Olivin oder am häufigsten aus Enstatit. Aus den 5 Analysen der l. und unl. Anteile ergibt sich die Zus. aus 45,96 Enstatit, 19,45 anderen Silicaten, 19,27 Nickeleisen, 14,05 Troilit, 0,32 Schreibersit, 0,18 Oldhamit, 0,41 Calciumchlorid, 0,36 C. (Annals of South. African Mus. 5. 1—16; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. I. 369—70. 13/7. Ref. LINCK.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Alfred Kürth, *Über die neueren Methoden der Härteuntersuchung*. Die in der Mineralogie benutzte Ritzmethode ist relativ und willkürlich; der Abstand der Skalen ist sehr ungleich. Besser ist die Methode, mit ein und demselben harten Werkzeug zu ritzen, bei verschiedener Belastung u. unter Ausmessung der Ritzbreite. Das Eindruckverf. (Pressung zweier kreuzförmig gelagerter Zylinder desselben Materials, bis ein bleibender Eindruck entsteht, u. Messung der dazu nötigen Belastung) ist nicht einwandsfrei. Nach BRINELL mißt man den Eindringwiderstand, der sich einer gehärteten Stahlkugel entgegensetzt. Die Härte ist der Quotient aus kg Belastung u. qmm der Eindrucksfläche. So sind z. B. die folgenden Werte erhalten: Pb 5,7, Sn 14,5, Al 38,0, Zn 46,0, Au 48,0, Sb 55,0, Ag 59,0, Cu 74,0, Stahl 107 bis 232. (Physikal. Ztschr. 8. 417—19. 15/6. [16/5.]) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Malherbe, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten*. Vf. beschreibt einen App. zur Best. der CO₂ in Carbonaten aus der Differenz. Die entweichende CO₂ wird in einem kleinen, mit dem Entwicklungsgefäße verbundenen Absorptiongefäße getrocknet, dessen einzelne Teile zum Zwecke besserer Reinigung leicht auseinander zu nehmen sind. Handelt es sich um die Unters. von Carbonaten, deren Zers. durch konz. HCl in der Wärme vorgenommen werden muß, so ist es nötig, das Absorptiongefäß statt mit H₂SO₄ mit H₂O oder verd., CO₂-freier Alkalilauge zu füllen und die entweichende CO₂ durch an dieses angeschlossene und mit entwässertem CuSO₄ u. a. gefüllte U-Röhrchen zu leiten. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 261—63. 15/7.) RÜHLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, Abänderung des Ureometers von Regnard. Vf. hat die Kautschukverschlüsse des REGNARD'schen Ureometers durch eingeschlifene Glasstöpsel ersetzt, von denen der eine, durch den das Gas entweicht, in einen Tubus ausläuft, während der andere als Ventil ausgebildet ist, um Druckunterschiede im Inneren des App. beim Beginn eines Vers. ausgleichen zu können. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 263—64. 15/7.) RÜHLE

Wendler, Präzisions-Plan-Butyrometer. Vf. beschreibt ein neues Butyrometer, das sowohl für das Säure-, als auch für das Salverfahren (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 185; C. 1907. I. 1809) zur Unters. von Voll- und Magermilch gebraucht werden kann. Es entspricht in seinem oberen Teile den bekannten GERBERSchen Präzisionsbutyrometern; der untere Teil ist auch, um eine bessere Ablesung zu ermöglichen, plan ausgebildet, aber noch mehr verjüngt als diese, wodurch eine Teilung in $\frac{1}{300}\%$ möglich wird, und eine Schätzung von $\frac{1}{100}\%$ nicht schwierig sein dürfte. Ferner ist an Stelle des birnenförmigen Endes der bisherigen Präzisionsbutyrometer ein Schraubengewinde angebracht, das mit einem mit Gummieinlage versehenen Metallschraubenkopf verschlossen werden kann. Indem man diesen lüftet, wird ein leichteres Einstellen der Fettsäule zum Ablesen der Fettprocente und ein schnelleres Reinigen des Butyrometers ermöglicht. (Milch-Ztg. 36. 316. 6/7. Leipsig. Lab. von Dr. N. GERBERS Co.) RÜHLE

Francois G. Benedict u. Frank P. Fletcher, Über die Verbrennungsgeschwindigkeit und den in einer Calorimeterbombe entwickelten Druck. Für die Feststellung, welche Größe eine Calorimeterbombe besitzen muß, welche Wandstärken erforderlich sind, und welche Widerstandsfähigkeit die anderen Teile besitzen müssen, sind Messungen der während der Verbrennungen entwickelten Drucke von Wichtigkeit. Die jetzt gewählten Proportionen der Bombe sind empirische u. zweifellos mit einem sehr großen Sicherheitsfaktor behaftet. Nach unveröffentlichten Messungen von SNELL kann eine BERTHELOT-ATWATERsche Bombe Drucken von 4500 Pfund pro Quadratzoll widerstehen, ohne eine merkbare Ausdehnung zu erleiden. Bei einem solchen Drucke war es unmöglich, den Deckel der Bombe durch Blei dicht zu erhalten. Aus dem Kubikinhalte der Bombe, dem Gasdruck nach der Füllung mit Sauerstoff und dem Gesamtbetrag der bei einer Verbrennung entwickelten Wärme kann der im Innern der Bombe während der Verbrennung entwickelte Druck annähernd berechnet werden. Die Drucke, die theoretisch unter den üblichen Bedingungen auftreten können, sind weit geringer, als die Drucke, denen nach den erwähnten Verss. eine BERTHELOT-ATWATERsche Bombe leicht zu widerstehen vermag. Um festzustellen, ob die M. des für die Bombe verwendeten Metalls nicht verringert werden könne, haben Vff. genaue Messungen der während der Verbrennung typischer Materialien in der Bombe auftretenden Drucke ausgeführt. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß die Verbrennungen zwar schnell, aber nicht explosionsartig verliefen. Die Verbrennungsgeschwindigkeit konnte deshalb mit einem gewissen Grade von Genauigkeit bestimmt werden. Diese Verss. führten zu den folgenden Ergebnissen: 1. Bei einem Anfangsdruck von 300 Pfund übersteigt der Druck in der Calorimeterbombe selten 700 Pfund. — 2. Der Druck steigt mit der Menge des Materials, doch ist der Druck dem Gewicht der Subst. nicht proportional. — 3. Je größer der Anfangsdruck ist, um so größer ist der Maximaldruck, doch wurde keinerlei Regelmäßigkeit und Proportionalität beobachtet. — 4. Bei Verwendung von Kapseln mittlerer Größe zeigte sich eine deutliche Tendenz zur Herabsetzung des Maximaldrucks und zur Verlangsamung der Verbrennung. Kapseln anderer Größe hatten einen ähnlichen, aber weniger deutlichen Einfluß. — 5. Wird das Material in Kugelform in die Bombe gebracht, so zeigt sich in allen Fällen eine

deutliche Verringerung des Maximaldrucks und eine Verlangsamung der Verbrennung. — 6. Die Beimengung von inaktivem Material ist ohne merkbaren Einfluß auf den Maximaldruck, verringert aber deutlich die Verbrennungsgeschwindigkeit. — 7. Im Gegensatz zu bituminösen Kohlen sind bei der Verbrennung von Anthrazitkohle Maximaldruck und Verbrennungsgeschwindigkeit gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 739—57. Mai. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Alexius von 'Sigmond, *Über die praktische Bedeutung der chemischen Bodenanalyse*. Vf. untersuchte 100 verschiedenartige Böden Ungarns auf chemischem Wege, um die Löslichkeitsverhältnisse der im Boden vorkommenden Phosphate mit der Assimilierbarkeit derselben zu vergleichen. Vf. konnte mit der von ihm angewendeten Methode ebenso sicher wie durch Topfvers. feststellen, ob ein Boden einer Phosphorsäuredüngung bedürftig ist oder nicht. Aus den erhaltenen Resultaten schließt Vf., daß Böden, in welchen die Menge der leicht assimilierbaren P_2O_5 75—80 mg P_2O_5 pro 100 g Boden beträgt oder übertrifft, keiner Phosphorsäuredüngung bedürftig sind. Dieser Vorrat an leichtassimilierbarer P_2O_5 im Boden genügt für die Bedürfnisse der Kulturpflanzen. Diejenigen Böden, die weniger leicht assimilierbare P_2O_5 enthalten, müssen in Unterabteilungen geordnet werden, gemäß der Basizität des Bodens. Vf. versteht unter Basizität die Menge Säure in mg N_2O_5 ausgedrückt, die zur Titrierung von 25 g Bodenprobe benutzt wird. Hierbei zeigte es sich, daß in Böden, die P_2O_5 -Düngung verlangen, die Menge der leicht assimilierbaren P_2O_5 mit der Basizität des Bodens zunimmt. Die Basizität des Bodens scheint die Assimilierbarkeit der Bodenphosphate bedeutend herabzusetzen. Nach Ansicht Vfs. spielt die chemische Rk. und der chemische Typus der Bodenarten bei den Fragen der Pflanzenernährung, in weiterem Sinne beim Pflanzenwachstum eine nicht untergeordnete Rolle. Das Verf. der chemischen Bodenanalyse besteht 1. aus der Best. der Basizität des Bodens, — 2. aus der Zubereitung der Bodenlg., — 3. aus der Best. der P_2O_5 . Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 581—603. 23/5.*. Univ. Ofen-Pest. Vortrag auf d. VIII. Intern. landw. Kongreß.) BRAHM.

Tunmann, *Über das Jod und den Nachweis desselben in der Laminaria*. Der qualitative Nachweis des Jods in der Laminaria ist am einfachsten und sichersten auf mikrochemischem Wege zu führen. Man bringt das Präparat in einen Tropfen W., in welchem man etwas Stärke verrieben hat, legt das Deckglas auf und läßt vom Rande her 1—2 Tropfen konz. HNO_3 zufließen. Statt HNO_3 läßt sich auch $FeCl_3$ verwenden, mit dem man am besten das Präparat betupft. Höchstwahrscheinlich kommt das Jod nur im Zellinhalte vor. Quantitative Bestst. des Jods nach VAN ITALIE (Arch. der Pharm. 227. 1132; C. 90. I. 396) ergaben in den Stengeln einen Gehalt von 0,059—0,108 g, in den Blättern einen solchen von 0,071—0,154 g. Als bestes Konservierungsmittel für die Laminaria empfiehlt Vf. eine 5—10%lg. wss. Formaldehydkg. (Pharm. Zentralhalle 48. 505—9. 20/6.)

DÜSTERBEHN.

O. Brunck, *Metallanalyse*. Bericht über die Fortschritte. (Chem.-Ztg. 31. 567 bis 570. 5/6.) BLOCH.

H. Baubigny, *Bemerkungen bezüglich des Nachweises von Calcium*. Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von FLANDERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1509. C. 1906. II. 1873) stellt Vf. fest, daß er bereits 1895 (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 326; C. 95. I. 1040) vorgeschlagen habe, das Ca in einer mit Ammoniumsalz gesättigten Lsg. durch Ferrocyankalium nachzuweisen, nachdem zuvor das Ba entfernt worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1342. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

XL 2.

44

P. Truchot, *Über die Calcination des Bariumsulfats*. Bezugnehmend auf eine Mitteilung PELLERS (S. 183) bemerkt Vf., daß die Reduktion des BaSO_4 zu Sulfid ziemlich bedeutend sein kann, wenn man den feuchten Nd., selbst bei ungehindertem Luftzutritt, calciniert. Das Filter für sich zu verbrennen, ist unnötig, wenn man den Nd. vorher völlig getrocknet hat und das Calcinieren in einer oxydierenden Atmosphäre vornimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 267—68. 15/7.)

RÖHLE

Gino Gallo, *Analyse von Eisenprodukten mit hohem Chromgehalt*. (Gas. chim. ital. 37. I. 450—63. — C. 1907. I. 1221.)

ROTH-Cöthen.

C. Bongiovanni, *Deutung der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Rhodan-kalium*. Nach MAGNANINI (C. 91. II. 613) entspricht der Verlauf der Rk. zwischen FeCl_3 und KCNS dem Schema: $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCNS} \rightleftharpoons 3\text{KCl} + \text{Fe}(\text{CNS})_3$. Nach TARUGI (Gas. chim. ital. 34. II. 326; C. 1905. I. 260) oxydiert das FeCl_3 das Rhodanat nach der Gleichung:



u. analog würde frisch gefälltes Ferrihydrat mit Rhodanwasserstoff reagieren nach dem Schema: $2\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + 3\text{HCNS} = \text{FeHC}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2 + 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Vf. hat nun zunächst festzustellen gesucht, ob in dem System $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{KCNS}$ sich tatsächlich *Ferrioverbb.* bilden. In einem besonderen App. steht ein Trichter, auf dem frisch gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3$, entsprechend 0,2 g Fe_2O_3 , sich befindet, dem mittels Scheidetrichters 3%ig. KONS zugeführt werden kann; durch den App. wird ein N-Strom geleitet. Nach 6tägiger Einw. von KCNS auf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde die rote Lsg. in mit N gefüllten Gefäßen gesammelt, aber in dieser, sowie in dem Rückstand ließ sich Ferrosals nicht nachweisen. Weitere Verss. ergaben, daß in Gemischen von FeCl_3 - und Kaliumoxalatlgg. konstant eine Abnahme der Acidität wahrscheinlich infolge B. komplexer Ionen stattfindet, während auf Zusatz von KCNS die Acidität sich nicht verändert entgegen TARUGI, der von einer Zunahme der Acidität im System $\text{FeCl}_3 + \text{KCNS} + (\text{COOK})_2$ ausging. Jedenfalls geht aus den Unters. vom Vf. hervor, daß die Deutung von MAGNANINI noch am ehesten die Rk. zwischen FeCl_3 und KCNS erklärt. (Gas. chim. ital. 37. I. 472—75. 26/5. 1907. [Juni 1906.] Modena. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

A. Hubert, *Bestimmung des Mangans im Wein*. Die bisherigen Verf. zur Best. des Mn im Wein geben leicht zu hohe Werte durch gleichzeitige Fällung von Phosphaten der Erdalkalien oder zu geringe, indem Mn entweder von dem Nd. des basischen Fe- und Al-Acetats zurückgehalten oder zum Teil gel. wird, wenn man in saurer, selbst essigsaurer Lsg. arbeitet. Vf. fällt deshalb in der mit Na_2CO_3 neutralisierten salzsauren Lsg. der Asche von 100—200 ccm Wein Fe und Al wie üblich als basische Acetate und die H_3PO_4 als basisches Fe-Phosphat und wiederholt dies nach jedesmaligem, sorgfältigem Auswaschen und Wiederlösen des Nd. 3mal. In den vereinigten Filtraten wird dann Ca als Ca-Oxalat gefällt u. in dem mit NH_3 stark alkal. gemachten Filtrate hiervon das Mn als MnO_2 durch Zusatz von H_2O_2 oder schneller durch Hindurchleiten eines mit Br-Dämpfen beladenen Luftstromes. Auf die erste Art und Weise bildet sich MnO_2 erst im Laufe von 24 Stunden, auf die zweite innerhalb 30—40 Minuten als körniger, leicht auszuwaschender Nd. Die auf Elektrolyse oder auf der B. von Permanganat mittels PbO_2 beruhenden Verf. geben leicht zu geringe Werte (vgl. auch S. 190 und 483).

Das Versuchen zuckerreicher Weine führt Vf. derart aus, daß er zunächst 10 ccm Wein in einer Pt-Schale von 5 cm Durchmesser eindampft und vorsichtig verkohlt; auf die aufgeblähte, poröse Kohle läßt er dann, während die Schale auf

Rotglut erhitzt wird, tropfenweise weiteren Wein aus einer Pipette in dem Maße zufließen, wie die Zers. der organischen Substanz fortschreitet. Durch diesen Kunstgriff gelingt es, in etwa 1 Stunde 200 ccm eines Weines, der über 250 g Zucker in 1 l enthält, zu veraschen. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 264—67. 15/7. Béziers. Önolog. Lab.)

RÜHLE.

O. Brunck, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Nickels*. Das Dimethylglyoximin, welches von TSCHUGAJEW (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 144; C. 1905. II. 651) und dann von KRAUT (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1793; C. 1906. II. 1864) als analytisches Reagens auf Ni empfohlen wurde, läßt sich auch zur quantitativen Best. des Ni u. zu einer Trennung von anderen Metallen, insbesondere von Kobalt und Zink verwenden. In einer neutralen Ni-Lsg. entsteht mit einer alkoh. Lsg. von Dimethylglyoxim ein hochroter, voluminöser, leicht filtrierbarer, krystallinischer Nd. der Zus. $C_4H_8O_4N_2Ni$ mit 20,31% Ni; die Fällung ist vollständig, wenn man die entstehende Säure mit NH_3 neutralisiert. Die Verb. sublimiert bei 250° unzers., kann daher über 100° rasch getrocknet werden. Da in stärkerer Konzentration Co-Salze lösend auf den Nd. wirken, so verd. man vor der Fällung so weit, daß in 100 ccm nicht mehr als 0,1 g Co enthalten ist. Man arbeitet bei Ggw. von Co in folgender Weise: Man versetzt die neutrale oder schwach saure, entsprechend verd. Lsg. heiß mit wenig mehr als der berechneten Menge Dimethylglyoxim, gibt tropfenweise NH_3 zu, bis die Fl. ganz schwach danach riecht, filtriert heiß durch einen NEUBAUERSchen Tiegel, wäscht mit h. W. aus und trocknet $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 110—120°. — Sollen Ni u. Co bestimmt werden, so ermittelt man die Summe beider Metalle durch Elektrolyse, löst in HNO_3 , dampft mit HCl ein, fällt Ni in der eben beschriebenen Weise und erhält Co aus der Differenz. — Vf. führt Beleganalysen an. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 834. 17/5. [7/5.] Freiberg i. S. Chem. Lab. d. Bergakademie.)

BLOCH.

V. Borelli, *Bemerkungen über die elektrolytische Bestimmung von Quecksilber*. In den Büchern, die sich mit der Elektroanalyse des Quecksilbers beschäftigen, fehlt es meist an näheren Angaben, wie man den Nd. des metallischen Quecksilbers zweckmäßig zu trocknen hat. Irgend ein Erhitzen desselben ist natürlich vollständig ausgeschlossen, weil ja Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich Dämpfe aussendet, und dieses Verdampfen natürlich noch durch die verhältnismäßig große Oberfläche des elektrolytisch abgeschiedenen Quecksilbers begünstigt wird. Vf. hat nach der Methode von CLASSEN aus einer mit HNO_3 angesäuerten Mercurinitratlsg. das Quecksilber elektrolytisch gefällt und den Gewichtsverlust des abgeschiedenen Quecksilbers bestimmt a) im Wasserofen bei 98°, b) im H_2SO_4 -Exsiccator. Im Fall a) betrug das anfängliche Gewicht des abgeschiedenen Hg 0,2776 g, nach 12 Min. 0,2714 g, nach 40 Min. 0,2584 g, nach 70 Min. 0,2408 g und nach 240 Min. 0,1825 g. Im Fall b) sank dasselbe Anfangsgewicht 0,2776 g bei 26—28° nach 16 Stdn. auf 0,2752 g, nach 40 Stdn. auf 0,2736 g, nach 64 Stdn. auf 0,2715 g, nach 88 Stdn. (21—24°) auf 0,2710 g u. nach 120 Stdn. auf 0,2704 g. Bei niedriger äußerer Temperatur, etwa bei 12—15°, wird man wohl, wenn man über H_2SO_4 im Exsiccator trocknet u. die Wägungen innerhalb weniger Stunden vornimmt, genaue Resultate erhalten können. Immerhin empfiehlt es sich, das abgeschiedene Hg statt über H_2SO_4 über geschm. KOH zu trocknen, da hierbei nach Vers. vom Vf. konstante Resultate erhalten werden. So betrug das Gewicht des Hg auch nach 6 Stdn. noch 0,2772 g und zeigte selbst nach 50 Stdn. keine Abnahme. Um auch diese geringen Verluste noch zu vermeiden, stellt man in den Exsiccator mit geschm. KOH noch ein Schälchen mit metallischem Hg u. kann so selbst bei Bestst. nach mehreren Tagen noch genaue Werte erhalten. In

einem solchen Exsiccator ist das Hg auch nach mehrtägigem Stehen noch glänzend und sauber. Vf. zeigt noch weiter, daß bei der elektrolytischen Best. von Hg in der Platinschale sich tatsächlich, wie schon von anderen Forschern vermutet wurde, Platinamalgalam bildet, da, wenn man die Schale, in der das Hg niedergeschlagen, mit w. konz. HNO_3 wäscht, man stets eine Gewichtsabnahme beobachtet, während, wenn man das Quecksilber durch Glühen vertreibt, schwarze Flecken zurückbleiben, ohne daß das Gewicht sich ändert. Platinamalgalam ist bekanntlich nach TARUCCI (Gaz. chim. ital. **26**. I. 425) in konz. HNO_3 , l. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 425—29. 26/5. [5/1.] Turin. Elektrochem. Lab. d. Polytechn.) ROTH-Cöthen.

N. Puschin und R. Trechcinski, *Die quantitative Trennung des Zinns von Nickel und Kobalt und des Kupfers von Antimon durch Elektrolyse.* (Elektrochem. Ztschr. **14**. 47—50. Juni. — C. 1906. I. 401.) BLOCH.

Ad. Beneschovsky, *Einige Bemerkungen über die Analyse des weinsauren Kalks und der Methode Salzsäure-Goldenberg.* Vf. teilt einige Details mit, die eine richtige Ausführung der Methode Salzsäure-Goldenberg gewährleisten. Da die Weinsäure als weinsaures K vorhanden sein muß, wenn sie als Weinstein abgeschieden werden soll, empfiehlt Vf., um die Umwandlung des weinsauren Kalks in in weinsaures Kalium quantitativ durchzuführen, ein längeres Kochen der Probe, am besten in einer halbkugelförmigen Porzellanschale. Das dabei lästig empfundene Schäumen wird durch Zugabe einiger Tropfen Ä. vermieden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Öster. **10**. 604—6. Juli.) BRAHM.

Vincenzo Borelli, *Über die Bestimmung der Cyangruppe in den wenig dissoziierten Salzen.* Das gewöhnliche analytische Verf. kann bekanntlich bei der Best. der wenig dissoziierten Cyanide keine Anwendung finden, und die von ROSE angegebene Methode für Quecksilbercyanid ist etwas umständlich. Nach erfolglosen Verss. mit Mg und Zn erwies sich als geeignet für diesen Zweck die Anwendung von Aluminium. Man macht die wss. Lsg. des betreffenden Cyanids mit NaOH stark alkal., gibt darauf ganz allmählich unter kräftigem Schütteln käufliches halogenfreies Aluminiumpulver hinzu, und zwar auf 1 Atom Hg etwa 12—15 Mol. NaOH und 4—5 Atome Al. Zweckmäßig fügt man das ganze Al in Zwischenräumen von je 10—15 Minuten, in etwa 2—3 Stunden, zur Lsg. Nach beendeter Reduktion filtriert man die Lsg., die das ganze Cyan der zu analysierenden Substanz als Cyannatrium enthält, und bestimmt das Cyan in der üblichen Weise gewichtsanalytisch oder volumetrisch. Vf. teilt Beleganalysen über die Best. des Cyans in $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgCNNO_2 u. HgCNCIO_4 mit, die die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode erweisen. Auch bei Ggw. der Anionen Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- ist das Verf. durchführbar, wie die Analyse von $(\text{HgCN})\text{Cl}$ zeigte, ferner eignet es sich auch zur Best. von Cyan in den komplexen *Eisencyaniden*. Bei der Analyse der letzteren verfährt man zunächst nach ROSE-FINKENER, erhitzt nämlich eine abgewogene Menge des Cyanids mit überschüssigem gelben HgO , filtriert und fällt dann im Filtrat das Cyan in der oben angegebenen Weise. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 429—34. 26/5. [5/1.] Turin. Elektrochem. Lab. d. Polytechn.) ROTH-Cöthen.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Harnsäurebestimmung.* Vf. hat verschiedene Parallelbest. nach den neueren Methoden von RONCHÈSE: Oxydation von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Jod (Journ. Pharm. et Chim. [6] **23**. 336; C. 1906. I. 1511) und GUÉRIN: Oxydation mit Kaliumpermanganat (Journ. Pharm. et Chim. [6] **23**. 516; C. 1906. II. 167) mit der älteren von LUDWIG SALKOWSKI vorgenommen. Auf Grund derselben empfiehlt er die neueren Methoden für die durch den Apotheker

vorsunehmenden Unters., da sie sich in kurzer Zeit mit den in der Apotheke befindlichen Reagenzien ausführen lassen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 411–12. 20/7. Czernowits. K. K. Kreisapotheke.)

BUSCH.

F. Repiton, *Qualitativer Nachweis des Phenacetins, Aspirins und Salophens*. Phenacetin ist $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Aspirin ist $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, u. Salophen ist $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$; sie enthalten also jedes einen Acetylrest und sind demnach am Auftreten des Geruches nach Essigsäure zu erkennen, wenn sie in geringer Menge in einer erhitzten Porzellanschale sich zersetzen. Das Phenacetin ist weiterhin infolge seiner geringen Löslichkeit in W. (1:1500) unschwer von dem darin leichter l. Aspirin (1:100) zu unterscheiden, u. das Salophen ist an dem charakteristischen Salolgeruche zu erkennen, der beim Erhitzen neben dem Essigsäuregeruche auftritt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 268 bis 269. 15/7.)

RÜHLE.

Hans Th. Bucherer, *Über die quantitative Bestimmung von Amino- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe*. Nach LUNGE (Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Band III, S. 778) liefert diejenige Methode der Best. von Zwischenprodd. der Benzol- und Naphthalinreihe, welche auf der B. von Azofarbstoffen aus Diazokomponenten und kuppelungsfähigen Zwischenprodd. beruht, keine genaueren Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffes mit NaCl häufig Naphtholsulfosäure mit ausgefällt wird. Außerdem ließe sich der Gehalt von schwer kombinierbaren SS. schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konz. Lsgg. angewendet werden müssen, und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt. Der Vf. glaubt nun, daß die nachstehend beschriebene Ausführungsform der Titrationsmethode diese Fehler mit ausreichender Sicherheit zu vermeiden gestattet. Als brauchbare Diazoverb. erweist sich Aminoacetanilid, $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, besser aber noch die *Diazoverb. des p-Nitroanilins*. Zur Darst. des Diazoniumchlorids, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{Cl})\text{N}$, löst man 13,8 g p-Nitroanilin mit 16 g konz. HCl und 20 ccm W. unter schwachem Erwärmen, stellt gleichzeitig eine Mischung aus 500 g Eis, 8 g konz. HCl und 50 cm Nitritlg. (enthaltend 8,9 g 100%ig. NaNO_2) her, rührt sorgfältig durch, so daß vollständige Umsetzung zwischen Nitrit und HCl stattgefunden hat, läßt dann die noch w. Lsg. des Chlorhydrats unter gutem Umrühren in die k. Mischung einlaufen, wobei bis zum Schluß der Operation Eisstücke in der Reaktionsmischung vorhanden sein müssen, filtriert von eventuell sich abscheidenden Flocken nach $\frac{1}{4}$ Stunde durch ein Faltenfilter ab und füllt auf das gewünschte Volumen auf. — Oder man verwendet das Na-Salz des Iodiazotats, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{NONa} + \text{H}_2\text{O}$, welches als etwa 25%ige Paste als Nitrosaminrot, Azophorrot, Nitrasol, Azogenrot, Bensonitrol in der Technik gebraucht wird. Das Na-Salz ist in gesättigter Kochsalzlg. fast unl. und läßt sich durch Auswaschen mit solcher völlig von ihm anhaftenden, bei Kombination in saurer Lsg. störenden Nitrit befreien. Die Umwandlung in das Diazoniumchlorid erfolgt durch überschüssige HCl (theoretisch erforderlich sind 2 Mol. HCl auf 1 Mol. Na-Salz). Um z. B. 1 l einer $\frac{1}{10}$ -n. Diazolsg. herzustellen, rührt man $\frac{4\cdot 207}{10} = 82,8$ g Paste mit ca. 200 ccm W. zu einem dünnen Brei an, versetzt diesen mit 30–40 ccm konz. HCl, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen darf, filtriert, wenn vollkommene Lsg. eingetreten ist (nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde), von geringen bräunlichen Zersetzungsprodd. durch ein Faltenfilter und füllt bis zur Litermarke auf. — Als Ursubstanz zur Einstellung der Diazolsg. verwendet Vf. die gebräuchliche, stark verd. β -Naphtholsg. Er löst z. B. durch Einstellung einer $\frac{1}{10}$ -n. Diazolsg. aus p-Nitroanilin genau $\frac{1}{100}$ Mol. reines β -Naphthol (= 1,44 g) mittels der erforderlichen Menge NaOH und W., füllt auf 100 ccm auf und hat dann $\frac{1}{10}$ -n. β -Naphtholsg.

Da die Diasolsg. aus p-Nitroanilin außerordentlich reaktionsfähig gegen Alkalien und Alkalicarbonate ist, so muß vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das etwa vorher benötigte überschüssige Alkali (auch bei Anwendung von Dicarbonat) fortgenommen werden, und Vf. verfährt nun so: Er verd. etwa 20 oder 25 ccm der alkal. $\frac{1}{10}$ -n. β -Naphtholsg. in einem starkwandigen Becherglas mit ca. $\frac{1}{4}$ l W. von etwa 20°, säuert mit Essigsäure oder HCl ganz schwach an, fügt etwa 10 g Na-Acetat oder Dicarbonat zu und läßt von der Diasolsg. so lange hinsuffießen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird. Das Ende der Titration erkennt er daran, daß er einige ccm der Titrationsfl. abfiltriert, das Filtrat in 2 Teile teilt und den einen Teil mit Diasolsg., den anderen mit R-Salzlsg. (1 Tropfen) versetzt. Die Titration ist beendet, wenn beide Teile des Filtrats farblos bleiben.

So lassen sich die gewöhnlichen Naphthylaminmono- und -disulfosäuren unter Zusatz von Acetat und Naphtholmono- und -disulfosäuren mit Acetat oder Dicarbonat ohne Schwierigkeiten bestimmen. Die schwer oder gar nicht kuppelungsfähigen 2,8-Naphthylaminmono- und 2,6,8-Naphthylaminindisulfosäure (G-Säure), ferner 1,2,4-Naphthylaminindisulfosäure und 1,2,4,7-Naphthylamintrisulfosäure sind mittels Nitrits zu prüfen; 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure ist bei mineralaurer Rk., 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure u. 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure (H) sind in essigaurer Lsg. zu titrieren. — Den Titer berechnet man am besten nach dem Verbrauch für 1 l $\frac{1}{10}$ -n. Diasolsg. Diese Zahl gibt den Gehalt in unsweideutiger Weise an im Gegensatz zu den üblichen Angaben mittels der Prozentsahlen; aus dem Titer geht mit unbedingter Sicherheit hervor, wieviel g einer S. anzuwenden sind, wenn ein Grammolekül derselben gebraucht wird, z. B. H-Säure; $M = 421$; R-Salz; $M = 397,1$. Ob die untersuchte Substanz in Wirklichkeit freie S., saures oder neutrales Salz darstellt, ist gleichgültig für die Titration und für die spätere Verwendung, da vor der Kuppelung mit Diasolsg. mittels Indicators der Lsg. die in Betracht kommende Reaktion zu erteilen ist. — Zum Schluß macht Vf. genauere Angaben über die Best. von 1,4-Naphthylaminsulfosäure (Naphthionat), 2,6-Naphtholsulfosäure (Schäffersäure), 2,6,8-Naphtholdisulfosäure (G-Salz), 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure (γ -Säure), 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure (H-Säure) und 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure (S-Säure). (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 877—82. 24/5. [2/3.] Dresden. Techn. Hochschule. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik.)

BLOCH.

Alexander Herxfeld, *Die Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe*. Für alle Verff. ist Voraussetzung, daß gute Durchschnittsproben vorliegen, die möglichst fein und gleichmäßig zerkleinert sein und gegen Verdunstung geschützt aufbewahrt werden müssen. Die Herst. der Zuckerlsgg. geschieht durch Extraktion des Rübenbreies mit A. oder durch Digestion desselben mit A. oder W., und zwar entweder in der Kälte oder in der Wärme. Für das Extraktionsverf. u. die alkoh. Digestionsverf. ist es vorteilhaft, das ganze Normalgewicht auf 100 ccm, bzw. das doppelte auf 200 ccm anzuwenden und die Drehung im 200 mm-Rohr zu beobachten. Für die wss. Digestionsverf. dagegen muß das halbe Normalgewicht auf 100 ccm, besser das ganze auf 200 ccm verwendet und die Drehung im 400 mm-Rohr vorgenommen werden. Statt der Kolben von 100, bzw. 200 ccm Inhalt sind bei dem alkoh. Verf. solche von 100,6, bzw. 201,2 ccm, und bei den wss. Verff. solche von 100,3, bzw. 200,6 ccm zu verwenden, anderenfalls muß das Ergebnis der polarimetrischen Messung entsprechend mit 0,994, bzw. 0,997 multipliziert werden.

Die Extraktion des Rübenbreies geschieht im MÜLLERschen Extraktionsapp. mit sd. A. Die Digestionsverf. zerfallen in die k. und w. Digestion mit A., in die k. und w. wss. Digestion nach PELLET und in die k. wss. Digestion nach SACHS-LE DOCTE und nach KRÜGER-PRIMAVESI. Vf. beschreibt die einzelnen Verff. ge-

nan; ihnen allen ist eigen, daß der abgewogene Rübenbrei zunächst mit einigen cem Bleieisig versetzt wird, um dann, sei es in den Extraktionsapp., sei es in die Digestionskölbchen gefüllt zu werden. Bei den letztgenannten beiden Verff. geschieht des Abwägen bereits im Digestionsgefäß. Bei dem Filtrieren nach beendeter Digestion ist darauf zu achten, daß kein Verlust an Fl. durch Verdunsten stattfindet. (Chem.-Ztg. 31. 699—701. 13/7. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

A. Herzfeld, *Zur Bestimmung von Capillärsirup in zuckerhaltigen Produkten*. Das Verf. von JUCKENACK und PASTERNAK (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 10; C. 1904. II. 734) zur Best. von Stärkesirup in Fruchtsäften fußt darauf, daß die spezifische Drehung der Stärkesirupe verschiedener Herkunft konstant oder doch nahezu konstant ist. Um hierüber Gewißheit zu erlangen, wurde eine Reihe von amerikanischen und deutschen Stärkesirupen und Stärkesuckern unter Mitwrg. von G. Gahrzt eingehend untersucht. Die direkten Polarisationen der Capillärsirupe schwankten bei den amerikanischen von 160,6—177, bei den deutschen von 149,6—181,2, die Inversionspolarisationen entsprechend von 159,2 bis 174, bzw. von 138,4—161,2, der Brixgehalt von 79,9—82,6, bzw. von 77,9—82. Bemerkenswert ist, daß die amerikanischen Sirupe fast durchweg viel Chlor (0,153 bis 0,426%) und schweflige S. enthielten, die auch in den meisten deutschen Prodd. vorhanden war. Die nach der JUCKENACK-PASTERNAK'schen Tabelle berechneten spezifischen Drehungen weichen von der mittleren Drehung (134,10) bei den amerikanischen Sirupen mit Ausnahme eines für Konfektfabrikation bestimmten Prod. um etwa 10° nach oben ab, während sie bei den meisten deutschen Proben leidlich stimmen und nur bei 3 Prodd. niedriger lagen. Wo die Methode überhaupt anwendbar erscheint, bietet daher die JUCKENACK-PASTERNAK'sche Tabelle ein bequemes Mittel, um die Menge des verwendeten Stärkesuckers einigermaßen genau zu schätzen. Bei anderen Prodd., in denen Raffinose vorhanden ist, oder invertierte und überhitze Zuckersirupe verwendet worden sind, für die die Methode allerdings nicht bestimmt ist, kann dagegen, wie Vf. an einem Beispiel zeigt, die Benutzung der Tabelle zu erheblichen Irrtümern führen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 611—20. Juni.) MACH.

Eug. Grandmougin, *Bemerkung sur Abhandlung des Herrn A. S. Wheeler: Über eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen*. (S. 186.) Vf. verweist auf seine Beobachtungen über Ligninrkk. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 321; C. 1906. II. 1780). *p*-Aminodiphenylamin, das ein intensives, bräunliches Bordeaux erzeugt und säureunempfindlich ist, ist noch empfindlicher als *p*-Nitroanilin. *p*-Nitrodiphenylamin gibt infolge der farbschwächenden Wrgk. der Methylgruppen (l. c.) nur eine schwach gelbe Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2453. 8/6. [18/5.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Grimmer, *Über eine Farbenreaktion zwischen Eiweißkörpern und Kohlehydraten*. Vf. hat die Färbung von Milch nach Zusatz von Basen einer Unters. im Hinblick auf die diese Färbung verursachenden Bestandteile der Milch untersucht. Wurden 10 cem Milch mit 1 cem einer 20%,ig. NaOH-Lauge versetzt, so trat nach 24 bis 48 Stunden eine Rotfärbung des Gemisches ein. Durch Stehenlassen im Sonnenlichte oder Erwärmen auf 30° konnte die Rk. wesentlich beschleunigt werden. Vf. prüfte nun je 10 cem einer Lsg. von Milchsucker (1), Milchsucker und Fett (2), Milchsucker und Casein (3), Milchsucker, Fett und Casein (4) auf ihr Verhalten nach Zusatz von 1 cem einer 20%,ig. NaOH-Lauge; es vergingen bis zum Eintritte einer Rotfärbung bei:

1	2	3	4
110	110	24	24 Stunden.

Durch eine weitere Versuchsreihe wurde festgestellt, daß die Rk. um so schneller eintritt, je größer die Menge des vorhandenen Caseins ist, daß aber bereits 0,5%, Casein sie nach 72 Stunden gegen 120 Stunden bei reiner 7,5%ig. Milchsuckerlag. eintreten lassen. Das Ergebnis der Vers. ist also, daß Milchsucker allein diese Rk. mit NaOH-Lauge gibt, daß aber ihr Eintritt durch Casein wesentlich beschleunigt wird.

Dextrin, Traubenzucker, Galaktose und Fructose verhalten sich untereinander und gegenüber dem Milchsucker verschieden im Hinblick auf die Art der Färbung und die Schnelligkeit ihres Eintretens. Ebenso verhalten sich Serum- u. Ovalbumin, Pepton und Casein verschieden, ersteres läßt die Rk. am schnellsten, letzteres am langsamsten eintreten. Da die Färbung bei Milch ziemlich rasch stattfindet, muß das Milchalbumin hierbei mitwirken, wie auch das Eintreten der Rk. bei Milchserum ergibt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 296—99. Juli. Greifswald. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE

F. M. Berberich u. A. Burr, 1. *Vergleichsversuche nach den neueren Röse-Gottlieb-Verfahren*. Zum Vergleiche gelangten der von RÖHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 531; C. 1905. I. 1734) und der von RIETER (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 44. 170; Chem.-Ztg. 30. 531; C. 1906. I. 1507) vorgeschlagene App. Parallelbest. ergaben, daß die hiermit erhaltenen Ergebnisse mit den mit dem ursprünglichen GOTTLIEB'schen App. erhaltenen Werten gute Übereinstimmung zeigen — 2. *Über die Fettbestimmung im Rahm nach dem acidbutyrometrischen Verf. von KÖHLER* (Milch-Ztg. 38. 76; C. 1907. I. 1156). Die Vers. ergaben, daß das Verf. von KÖHLER in der Richtigkeit der gelieferten Ergebnisse den anderen Schnellverf. nicht nachsteht und sehr handlich in der Ausführung ist. — 3. *Über die Fettbestimmung im Rahm nach dem acidbutyrometrischen Verfahren von M. Siegfeld* (Molkereizeitung, Hildesheim 1907. Nr. 63). Es werden je nach dem erwarteten Fettgehalte 1,5—3 g Rahm in ein GERBERSches Butyrometer, indem sich bereits 10 ccm H_2SO_4 befinden, mit Hilfe einer Pipette gegeben und dann so viel H_2O hinzugefügt, daß es mit dem Rahm zusammen 11 ccm ausmacht. Nach dem Zusatz von Amylalkohol wird geschüttelt und zentrifugiert. Der Fettgehalt des Rahms ergibt sich, indem die abgelesenen % Fett mit 11 multipliziert und durch die abgewogene Menge dividiert werden. Durch Vergleichsvers. nach dem GOTTLIEB-RÖSE'schen Verf. ergab sich, daß das SIEGFELD'sche Verf. an Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung allen gewichtsanalytischen Verff. der Best. des Rahmfettes überlegen ist, u. daß auch seine Genauigkeit genügend zu sein scheint. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 300—7. Juli. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE

J. Klein, *Ein Beitrag zum Nachweis von Butterverfälschungen durch Beimengung von Cocosfett zur Naturbutter*. Während Naturbutter beim Erwärmen einem allmählichen Übergange aus dem festen in den fl. Aggregatzustand unterliegt, behält Cocosfett, mit Ausnahme der äußeren Schichten, seine ursprüngliche Härte bei, bis die Schmelztemperatur erreicht ist; dann schmilzt der Rest unvermittelt, fast plötzlich. Auf diesen Unterschied gründet Vf. eine Vorprüfung unter Benutzung des BRÜLLE'schen Verf. (Milch-Ztg. 22. 605 und 23. 381. 402. 528. 574), das zum Nachweise von Verfälschungen der Butter durch animalische Fette dienen sollte. Dieses Verf. beruht darauf, daß 5 ccm des filtrierten Butterfettes in einem Porzellanschälchen mit einer Messerspitze Bimssteinpulver verrührt und im Paraffin-

bade auf 130° erhitzt werden; dann werden unter Umrühren innerhalb 2 Minuten 10 Tropfen rauchende HNO₃ zugefügt, hiernach wird auf 148° erhitzt und das Gemisch während 12 Minuten dabei belassen. Dann wird das Schälchen in ein Wasserbad gebracht, dessen Temperatur 1 Stunde lang genau 21° betragen muß. Hiernach wird sofort die Belastungsprobe mit dem BRÜLLESchen Oleogrammometer vorgenommen und das Gewicht festgestellt, bei dem der Durchbruch des Stempels durch die erstarrte M. erfolgt.

Zu den Vers., Cocosfett in Butter nach diesem Verf. nachzuweisen, sind von Klein und Kröner 5 Proben reiner Naturbutter u. 3 Proben Cocosnußbutter verwendet worden; die Proben Butter waren so ausgewählt worden, daß solche weichster bis härtester Beschaffenheit zur Unters. gelangten. Zur Prüfung der Tragfähigkeit der erstarrten oxydierten Fette wurde ein MÜNCKESches Oleogrammometer benutzt, u. es wurde die Temperatur, bei der die Abkühlung der Fette stattfand, in verschiedenen Versuchsreihen auf 21, 17,5 und 12–13° gehalten. Das Ergebnis der Vers. ist, daß ein Zusatz von 10% Cocosfett zu Butter mit Hilfe dieses Verf. an der Veränderung des Belastungsgewichtes gegenüber reiner Butter zu erkennen ist, nur muß bei einem so mäßigen Zusatze die Erstarrungstemperatur auf 12–13° gehalten werden, wodurch eine beträchtliche Erhöhung des Belastungsgewichtes eintritt. Höhere Zusätze sind meist schon erkennbar, wenn diese Temperatur 21° beträgt, wobei eine Erniedrigung des Belastungsgewichtes bis auf 0 eintreten kann.

Kröner hat, veranlaßt durch die Beobachtung, daß die Fette, je nach ihrem größeren oder geringeren Gehalte an Cocosfett durch die Oxydation eine schwächere oder stärkere Dunkelfärbung erleiden, diese Unterschiede für sich zur Erkennung von Cocosfett in Butter nutzbar gemacht. Es werden 5 ccm filtriertes Butterfett im Reagensglase mit 5 ccm HCl (D. 1,19) und 7 Tropfen rauchender HNO₃, 2 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten läßt die Stärke der Dunkelfärbung einen Schluß auf den Gehalt des Fettgemisches an Cocosfett zu. Auf Grund seiner Vers. gibt Vf. an, daß ein Zusatz von 20% Cocosfett hiernach mit Sicherheit zu erkennen sei. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 282–88. Juli. Proskau.) RÜHLE.

Florence, Untersuchung von Blut im Urin; die roten Urine. Bei der großen Zahl von Krankheiten, Vergiftungen, Verletzungen, die Ggw. von Blut im Urin veranlassen, sind sichere Methoden erforderlich, zumal oft bluthaltiger Urin normal gefärbt ist und sogar bei Blutsatz seine ursprüngliche Farbe behält; auch kann Blut durch andere Ursachen (Phosphate) aus der Farbe des Urins fälschlich angenommen werden. Vf. macht folgende Vorschläge:

Untersuchung von Blutkörperchen und Eiter. Das Harnsediment wird stark abzentrifugiert. Die Blutkörperchen im Urin sind oft gesackt; werden aber bald blasig und sind schwach gefärbt, so daß sie leicht mit Zellfragmenten, Eiter und Sporen verwechselt werden können. Durch einen Tropfen gesättigter Pikrinsäurelg. verschwinden sogleich die Aussackungen. Zur Unterscheidung von roten Sporen setzt man einen Tropfen W. zu, der die Blutkörperchen löst, die Sporen bestehen läßt; weiße Blutkörperchen sind leicht an ihrer Form und Größe zu erkennen. Mit Eg. werden 3–4 größere Körperchen, die vielleicht Kerne sind und sich mit Methylenblau färben lassen, sichtbar. Bei der hämolytischen Eigenschaft mancher Urine muß die Unters. schnell angestellt werden.

Chemische Blutuntersuchung. Man fällt in einem hohen Zylinder mit gesättigter Pikrinsäurelg., die 1% Citronensäure enthält, das Blut flockig aus, läßt absetzen oder zentrifugiert und wäscht auf dem Filter mit einigen Tropfen W. aus. Der Nd. ist bei Ggw. von Blut mehr oder weniger braunrot; ist er hellgelb, so handelt es sich um Eiweiß. Ein kleiner Teil des noch feuchten Nd. wird auf dem Objekt-

träger mit einer Spur NaCl erwärmt, auf die Ggw. von Harnsäure geprüft und mit etwas Eg. über kleiner Flamme erhitst. Beim Verdampfen treten die charakteristischen Häminkristalle hervor. Ferner übergießt man das zu einer kleinen Kugel geballte Filter mit einigen Tropfen NH_3 und kann nun in Ggw. von Blut eine blutfarbene Fl. auspressen, die nach Zusatz von NaCl leicht auf Häminkristalle zu verarbeiten ist. Ein zweiter Tropfen der aus dem Filter gepreßten Fl. wird mit etwas $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gemischt, wobei durch Übergang des Hämatins in Hämatochromogen, das sich auch spektroskopisch nachweisen läßt, Vertiefung der Rotfärbung eintritt. Ebenso erhält man Hämatochromogen, wenn man den Nd. eines bluthaltigen Urins mit Pikrinsäure in wenig NaOH löst und etwas $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zusetzt. Direkt spektroskopisch läßt sich Blut nachweisen, wenn man den Urin mit der Hälfte seines Volumens 30%ig. NaOH versetzt; nach 1 Stunde tritt das Hämatochromogenspektrum auf. *Veränderungen der Blutmenge* lassen sich nach dem letzten Verf. colorimetrisch mit bloßem Auge oder durch Vergleich mit bekanntem Legg. feststellen. Da das Spektrum des alkal. Urins längere Zeit unverändert bleibt, können die Tagesschwankungen im Blutgehalt durch direkte Vergleichung ermittelt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 49—55. 18/7.) LÖB.

M. Nierenstein und T. A. Webster, *Die Bestimmung von Catechingerbstoffen im Sumach*. Echter Sumach enthält Pyrogallolgerbstoffe, seine hauptsächlichsten Verfälschungsmittel dagegen beträchtliche Mengen von Catecholgerbstoffen; auf diesem Unterschiede beruht das Verf. der Vff. der Best. einer solchen Verfälschung mit *Diazobenzolchlorid* (Collegium 1907. 116; C. 1907. I. 1601). Zur Herstellung des Sumachauszuges werden 5 g gepulverter Sumach mit 100 ccm W. 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitst und vom festen Rückstande abfiltriert. 50 ccm der Lsg. werden dann mit 10 ccm einer 2%ig. Lsg. von Diazobenzolchlorid versetzt. Der Nd. wird, wie früher angegeben, behandelt; da er sehr beständig ist, dauert es 3—4 Tage, bis die völlige Aufschließung nach KJELDAHL erreicht wird, und selbst dann ist die Umwandlung des N in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht immer vollständig, so daß Doppelbest. zuweilen etwas voneinander abweichen. Reiner Sumach selbst gibt mit Diazobenzolchlorid nach einiger Zeit einen geringen Nd., der für 50 ccm Extrakt etwa 1,4 mg N beträgt und von dem gefundenen N-Gehalte abzuziehen ist. (Collegium 1907. 244—47. 6/7. [29/6.]) RÜHE.

H. R. Procter und Douglas Mc Candlish, *Die Analyse der Einbadchrombrühen*. Bei der Chromgerbung werden basische Cr-Salze von der Haut niedergeschlagen und somit den Cr-Brühen entzogen; solange in diesem das Verhältnis von Cr zu S. innerhalb gewisser Grenzen bleibt, hält der Gerbvorgang unvermindert an, er verlangsamt sich aber, sobald sich dies Verhältnis nach längerem Gebrauche der Cr-Brühen wesentlich ändert. Es ist dann wichtig zu wissen, wieviel Cr und S. erforderlich ist, um die Brühen wieder auf ihren ursprünglichen Gehalt daran zu bringen.

Von den verschiedenen, zu diesem Zwecke empfohlenen Verff. erwähnen Vff. zunächst das von KOPECKY (Collegium 1907. 78; Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. I. 261; C. 1907. I. 1354) ausgearbeitete, das keine Schwierigkeiten bei der Ausführung bietet, aber infolge der erforderlichen Best. des Mg langwierig ist. Die Vff. haben versucht, in der CO_2 , die sich beim Kochen der Carbonate des Ca, Zn, Ba und Mg mit Chromalaunlsg. entwickelt, einen Maßstab für die Menge des in der Lsg. enthaltenen Cr zu gewinnen, erkannten aber bei ihren Vers., daß die Ergebnisse beträchtlich zu gering ausfielen. ALDEN (Collegium 1906. 327; Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. I. 174; C. 1906. II. 1460) bestimmt die S. in Cr-Brühen, indem er zu einer kochenden Na_2CO_3 -Lsg. von bekanntem Gehalt Cr-Brühe

in bestimmter Menge hinsüfugt und in einem gewissen Teile des Filtrats das überschüssige Na_2CO_3 zurücktitriert. Da indes das gefällte Chromoxydhydrat etwas Na_2CO_3 mit niederreißt, so muß ein zweiter Vers. angestellt werden, bei dem die Fällung nur mit so viel Na_2CO_3 geschieht, als sich bei dem ersten, aufklärenden Vers. als nötig erwiesen hat. Hierdurch erzielte ALDEN Ergebnisse, die für praktische Zwecke ausreichend genau sind.

Die Vff. haben gefunden, daß der Säuregehalt einer Cr-Brühe schnell und genau bestimmt werden kann, wenn man sie in der Kochhitze in einer Porzellanschale mit NaOH titriert, Phenolphthalein als Indicator. Cr-Alaun- u. Cr-Chloridlgg. geben hierbei mit der Theorie übereinstimmende Werte, die sich auch dann nicht ändern, wenn 25 ccm einer 10%/ig. Cr-Alaunlg. mit 10 ccm einer 5%/ig. Gelatineleg. od. heiß gemischt u. dann, wie angegeben, titriert werden. Auch bei der Titration einer Cr-Brühe, die gemäß dem in der Praxis geübten Verf. hergestellt wurde, nämlich durch Reduktion einer 6%/ig. K-Dichromatlg. nach Zusatz von 5% konz. H_2SO_4 und 7% Glucose, ergeben sich Werte, die nur wenig über den zu erwartenden liegen. Zur Best. des Chromgehaltes der Cr-Brühen hat PROCTER das Na_2O empfohlen, welchen Vorschlag ALDEN (a. a. O.) aufgenommen hat. Die Vff. haben dessen Verf. nachgeprüft und als sehr befriedigend gefunden, schlagen aber die folgende Ausführung als noch geeigneter vor: Eine gewogene oder gemessene Menge der Cr-Brühe, entsprechend 0,3–0,5 g Cr_2O_3 , wird in einem, mit einem Uhrglas bedeckten Becherglase auf etwa 100 ccm verdünnt und mit etwa 3 g Na_2O in 3 Anteilen, von je 1 g, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Lsg., die eine rötlichgelbe Farbe besitzt, wird nun erhitzt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hat, u. nach dem Abkühlen auf 250 ccm verdünnt. Je 50 ccm davon werden mit HCl versetzt, bis die gelbe Farbe in Rot übergegangen ist, 10 ccm einer 10%/ig. KJ -Lsg. hinzugefügt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat das gebildete Jod zurücktitriert. 1 ccm Thiosulfat entspricht 0,00173 g Cr. Das Verf. gibt sowohl in mit Gelatine versetzten Lgg. von Cr-Alaun und Cr-Chlorid, als auch in der vorerwähnten Glucoselg. den theoretisch zu erwartenden durchaus entsprechende Werte.

Die Verf. erwähnen noch, das STIASNY (Der Gerber 1903. Nr. 682) ein dem ihren gleiches Verf. zur Best. der S. in Cr-Brühen angegeben hat, was ihnen bei der Niederschrift dieser Arbeit noch unbekannt war. (Collegium 1907. 247–48. 6/7. 254–56. 13/7.; Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 458–59. 15/5. Leeds. Leather Industries Department of the Univ.) RÜHLK.

H. Cormimbœuf, *Analytische Studie über den Nachweis photographischer Entwickler*. Die Zahl der gebräuchlichen photographischen Entwickler ist sehr groß, und es ist vielfach schwer, sie voneinander zu unterscheiden, sumal sie oft nicht mit ihren wissenschaftlichen, sondern mit einem Phantasienamen bezeichnet werden. Vf. gibt deshalb einen bis ins einzelste ausgearbeiteten Analysengang an, nach dem es gelingt, 20 verschiedene Entwickler, alles organische Stoffe, nebeneinander und hinsichtlich ihrer chemischen Eigenart zu erkennen. Sie werden zunächst auf Grund ihrer Löslichkeit in W. in zwei Gruppen zu je 10 geteilt; die im Verhältnis 1:20 löslichen zerfallen durch ihr Verhalten gegen Na_2CO_3 -Lsg. in zwei weitere Untergruppen, u. diese werden durch die Rkk., die sie mit Ferrosulfat, Ferrieyankalium, HNO_3 etc. geben, in die einzelnen Bestandteile zergliedert. In ähnlicher Weise werden die in W. schwer oder unl. Stoffe erkannt. Wegen der Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 217 bis 223. 15/6. 272–76. 15/7.) RÜHLK.

Technische Chemie.

G. Lunge und E. Berl, *Zur Frage der Erklärung des Bleikammerprocesses*. Polemik gegen RASCHIG, S. 490. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 794. 10/5. [3/5.]* Zürich.) BLOCHE.

Bernhard Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde*. Bericht über Fortschritte im 3. u. 4. Quartal 1906. (Chem. Ztschr. 6. 156—60. 1/5. 165—69. 15/5. 191—95. 15/6. 208—10. 1/7. 219—22. 15/7. Darmstadt.) BLOCHE.

E. L. Hancock, *Erholung von Nickel- und Kohlestahl von der Überbelastung*. Es ist bekannt, daß die elastischen Eigenschaften von Eisen durch eine Überbelastung von Zug oder Torsion verändert werden, aber allmählich wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Diese Erscheinung wird an Nickel u. Kohlestählen vom Vf. untersucht. Die Elastizitätsmoduln werden nach der Erholung völlig die alten, die elastische Grenze wird sogar manchmal etwas erhöht. Eintauchen des überbelasteten Materials in kochendes W. beschleunigt die Erholung. Die Kohlestähle scheinen sich rascher zu erholen als die Nickelstähle. (Philos. Magazine [6] 13. 688—93. Juni.) SACKUR.

H. O. Hofmann, R. P. Reynolds und A. E. Wells, *Laboratoriumsversuche zwecks Untersuchung der Savelsberg'schen Bleiverhüttungsmethode*. Die SAVELSBERG'sche Bleiglasröstmethode (vgl. C. 1906. II. 836) besteht darin, daß das rohe Erz in der Birne unter Zusatz von Kalkstein unmittelbar durch Verblasen verschlackt wird (Kalkröstung). Die Vf. studierten den Einfluß einer veränderlichen Menge des Kalksteinszuschlages und einer verschiedenen Pressung des Windes auf die Entschwefelung, Schmelzbarkeit, den Bleiverlust und den Silberabgang. Ihre Resultate sind folgende: Galenit mit quarziger Gangart und wenig Zinkbleinde kann nach SAVELSBERG auch bei in weiten Grenzen veränderlichen Mengen von Kalk-

stein und Quarz (und wenig Fe) mit Vorteil verblasen werden; am besten bewährt sich ein Kalksteinszuschlag von 20—26% des Erzgewichtes, wenn die Schlackenbildner in solchen Mengen vorhanden sind, daß bei Verschmelzung eine Singulosilicatschlacke resultiert, wie solcher von 20%, bei Subsiliicatbeschickung. Gebälge mit niedriger Pressung ist ein besseres Entschwefelungsmittel und verursacht auch kleinere Metallabgänge als Wind von hohem Drucke. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 356—59. 20/7. Boston. Mass. Inst. of Technol.) BLOCHE.

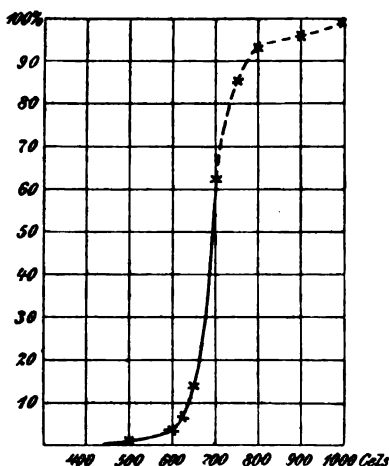


Fig. 12.

F. O. Doeltz und C. A. Graumann, *Versuche betreffend die Kupferbesserungsreaktionen*. Die Vf. erhitzen Gemenge von Cuprosulfid und Cuproxyd und vom Cuprosulfid und Cuprioxyd 1 Stde. lang im Schiffchen im Platinwiderstandsröhrenofen, verdrängen die entweichende SO₂ durch reinen N und bestimmen sie

titrimetrisch. 1 g des Gemenges von Cu_2S u. Cu_2O entwickelt bei vollständiger Umsetzung 0,1437 g SO_2 . Fig. 12 zeigt die mit der Temperatur zunehmende SO_2 -Entw. in Prozenten von 0,1437 g. — Beim Gemenge von $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO}$ verläuft die Kurve ähnlich wie für Cu_2O . Zu beachten ist, daß käufliches CuO metallisches Cu enthalten kann. (Metallurgie 4. Heft 12. 1 S. Sep. v. d. Vff. Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmänn. Lab.)

BLOCH.

Jos. von Hyross, *Gewinnung des Diffusionsaftes mittels Pressen*. Das neue Verf. der Saftgewinnung aus *Zuckerrüben* mittels der HYROSS-RAKSchen Preßdiffusion hat sich bewährt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 660—63. Juli 1907. Böhmisch-Brod.)

BLOCH.

Léon Pellet, *Wie variieren Brix und wirkliche Reinheit von Produkten mit gleicher, scheinbarer Reinheit mit Rücksicht auf das organische Verhältnis?* Die Differenzen zwischen den wirklichen Brixgraden zweier Prodd. hängen nicht von einer einfachen Beziehung zwischen dem organischen Verhältnis der beiden Prodd. ab. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1390—92. April.)

BRAHM.

O. Mohr, *Gärungsgewerbe*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 870—77. 24/5. [14/3].)

BLOCH.

E. Marx, *Oxygon*. Dieses Waschmittel besteht aus: W. 70,24%; Soda, wasserfrei 8,54%; Wasserglas, wasserfrei 4,46%; Na_2SO_4 0,43%; Na-Thiosulfat 3,09%; Reinseife 11,95%; Rest (Verunreinigungen) 1,29%. Gefärbte Woll- und Baumwollstoffe, die 24 Stunden lang in einer 2%ig. Oxygonlag. eingeweicht, dann mit k. W. ausgespült u. getrocknet worden waren, zeigten sich in ihrer Färbung mehr oder weniger angegriffen; in 2 von den 14 Verss. war die Färbung kaum merklich abgeblaßt, in den übrigen merklich bis stark verblaßt, zum Teil vollständig verändert. Vf. führt diese Erscheinung, die bei gleichzeitig vorgenommenen Waschversuchen mit neutraler Kernseife nicht eintrat, auf den hohen Alkali- und Wasserglasgehalt des Oxygons zurück. (Seifensieder-Ztg. 34. 541—44. 5/6. 582—84. 12/6. 583—85. 19/6.)

RÜHLE.

Béla Lach, *Über helle Fettsäuren*. Die Autoklavenverseifung gibt bei manchen Fettstoffen dunkle Fettsäuren, während die andern Fettspaltungsverfahren hellere Fettsäuren liefern. Vf. führt dies auf eine unrichtige Leitung des Autoklavenbetriebes zurück und bespricht die Maßregeln, die zur Verhütung dieser Erscheinung beitragen. (Seifensieder-Ztg. 34. 581—83. 19/6. 602—3. 26/6. 643—44. 3/7.)

RÜHLE.

A. Wahl, *Farbstoffe*. Bericht über den Stand in den Jahren 1905 und 1906. (Moniteur scient. [4] 21. I. 387—98. Juni. 445—51. Juli-August.)

BLOCH.

C. Schwalbe, *Farbstoffe*. Bericht über den Zeitraum vom 1. April bis 1. Oktbr. 1906. (Chem. Ztschr. 6. 201—8. 1/7. Darmstadt.)

BLOCH.

Eduard Beyer, *Giftfreie Tinte*. Es wird gegenüber mehrfach noch verbreiteter Ansicht von der Giftigkeit der Tinte aus der Literatur u. einem neuen Vergiftungsversuch mit Tinte nachgewiesen, daß die moderne Technik völlig giftfreie u. unschädliche Tinten liefert. (Papier-Zeitung 32. 2407. 7/7. Chemnitz; Sep. vom Vf.)

BLOCH.

A. Granger, *Photographie*. Übersicht über den Stand. (Moniteur scient. [4] 21. I. 369—86. Juni.)

BLOCH.

Ferdinand K. Kopecky, *Chemische Kontrolle des Weichprozesses von Häuten und Fellen, die zur Gerbung gelangen sollen.* Vf. hat durch Vers. festgestellt, daß die temporäre Härte eines Weichwassers in gewisser Beziehung zu dessen N-Gehalte steht, u. zwar entspricht die Zunahme jener während des Weichprozesses um 1 Teil CaCO_3 in 100000 Teilen Wasser der Ggw. von 0,85—1,15 Teilen N in 100000 Tl. W. Der Faktor schwankt innerhalb der angegebenen Grenzen entsprechend der Verschiedenartigkeit des jeweils gewickten Materials. Die Best. der temporären Härte geschieht wie üblich durch Titration von 100 ccm mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei Ggw. von Methylorange. (Collegium 1907. 241—43. 6/7. [19/6.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 10b. Nr. 183108 vom 18/2. 1906. [2/4. 1907].

Ludwig Weiss, Budapest, *Verfahren zur Herstellung fester, harter Briketts aus stückigen oder pulverigen Stoffen, wie Erzen, Gemischen von Erzen und Kokagruss, Anthrasit, Stein- oder Holzkohle u. dgl., wobei das Brikettiergut mit Kalkhydrat vermischt und feucht mit Kohlensäure unter Druck behandelt wird.* Das Verf. bezweckt, aus stückigen oder pulverigen Stoffen, wie Erzen, Gemischen von Erzen mit Kokagruss, Anthrasit, Stein- oder Holzkohle od. dgl. feste, harte Stücke (*Briketts*) zu erzeugen, deren Festigkeit in den inneren Schichten genau dieselbe ist als in den äußeren Schichten u. die, wenn sie aus Erzen hergestellt würden, leicht verhärtbar sind; dazu wird das Brikettiergut in an sich bekannter Weise mit Kalkhydrat vermischt und behufs Überführung des Kalkhydrats in kohlensaurem Kalk innerhalb der Briketts feucht mit Kohlensäure unter Druck behandelt, u. zwar — u. das ist das wesentliche des geschützten Verf. — derart, daß das mit Kalkhydrat angemachte Brikettiergut während des Pressens oder im gepreßten Zustande, also als Brikett unter Druck zunächst mit kalter und dann mit warmer Kohlensäure behandelt wird. Diese zweistufige Behandlung bietet den Vorteil, daß das in verhältnismäßig geringer Menge in der Brikettiermasse vorhandene und darin fein verteilte Kalkhydrat bis in den innersten Kern der Formkörper gleichmäßig gut von der unter Druck stehenden Kohlensäure erreicht wird. Die zuerst zugeleitete k. Kohlensäure durchdringt die M. vollständig, es entsteht hierbei aber nicht, wie bei der bekannten Behandlung mit Kalkhydrat eingebundenen Briketts mit h. Rauchgasen, eine harte, dichte Außenkruste an den Fremdkörpern, die das Eindringen der Kohlensäure in die Briketts hindern oder wenigstens erschweren würde. Tritt nun in der zweiten Stufe des Verf. die h., unter Druck stehende Kohlensäure in das Brikett, so erhärtet die M. sofort durch und durch.

Kl. 10b. Nr. 184802 vom 4/10. 1905. [22/5. 1907].

Julius Benk, Nicolassée, Post Wannsee, *Leicht entzündliches Heizmittel aus Metall und Sauerstoff- oder Schwefelträgern mit regelbarer Brenndauer.* Um die Brenndauer von Heizmitteln der angegebenen Art, also Mischungen von Magnesium, Aluminium, Antimon, Zink, Eisen, Messing, Kupfer u. dgl. mit Sauerstoffträgern, wie Chromsäureanhydrid, Salpeter, übermangansaurem Kalium, Braunstein u. dergl., oder Schwefelträgern zu verlängern, wird entweder das Metall bei der Herst. des Heizmittels sowohl in fein gepulvertem Zustande als auch in mehr oder weniger grober Körnung angewendet, oder ein loses Gemisch von Metallpulver u. Sauerstoff-, bzw. Schwefelträgern wird zwischen Briketts aus Reaktionsmasse verteilt. Diese Briketts können mehr oder weniger fest gepreßt sein, auch

können Briketts von verschieden starker Pressung nebeneinander in dem Heizgemisch vorhanden sein.

Kl. 10b. Nr. 186396 vom 28/2. 1905. [19/6. 1907].

Jacob Buss, München und Carl Fohr, Schloß Wallenburg b. Miesbach, *Verfahren zur Brikettierung von Kohle, Torf, Moorerde mittels überhitzten Dampfes und Naphthalinzusatzes*. Das Verf. bezweckt die Verbesserung der bekannten Brikettierung von Kohle, Torf, Moorerde mittels überhitzten Dampfes u. Naphthalinzusatzes und besteht im wesentlichen darin, daß beim Vermischen des Brikettiergutes mit dem *Naphthalin überhitzter Dampf* von einer Temperatur verwendet wird, die über dem Kp. des Naphthalins, also etwa zwischen 200 u. 300°, liegt. Dabei verdampft das Naphthalin und verteilt sich in Dampfform aufs feinste zwischen den Kohleteilchen, wodurch eine innige Bindung derselben erzielt wird.

Kl. 12a. Nr. 184226 vom 21/6. 1905. [30/4. 1907].

Josef Fischer, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Destillation von Gemischen von Flüssigkeiten verschiedenen Siedepunktes*. Das Verf. bezweckt die *kontinuierliche Darst.* von Flüssigkeitsgemischen, im besonderen von solchen, welche, wie *Erdöl*, leicht sd. Bestandteile enthalten, bei welchem unter Verwendung von durch Dampf oder durch Heizgase erhitzten Heizkörpern die Fl. das Destilliergefäß im wagerechten Sinne beständig durchströmt. Bisher war der Weg, den die Fl. hierbei durchläuft, sehr beträchtlich, was eine bedeutende Baulänge der Destillierapp. erforderte. Um dies zu vermeiden, wird nun der Flüssigkeitsstrom im Destilliergefäße in aufrechte u. nebeneinander und oben freiliegende dünne Schichten (Lamellen), welche durch Heizflächen voneinander getrennt sind, zerlegt. Auf diese Weise kommt die Fl. in allen ihren Anteilen mit einer großen Heizfläche in Berührung, wodurch auf einem verhältnismäßig sehr kurzen Wege ein vollkommenes Abdestillieren der Fl., daher auch eine geringe Baulänge und folglich niedrige Gestehungskosten des Destilliergefäßes erzielt werden. Außerdem wird durch die mitten in dem Flüssigkeitsstrom angeordneten Heizflächen eine vollkommene Ausnutzung des Heizmittels erreicht. Die Patentschrift gibt eine Reihe von Ausführungsformen der dem neuen Verf. dienenden Apparatur. Mitten in der Flüssigkeitsmasse angeordnete, den Flüssigkeitsstrom in dünne Schichten (Lamellen) teilende Heizflächen sind wohl schon bekannt, doch werden dieselben bisher nur bei Destillierverf. mit im lotrechten Sinne strömender Fl. angewendet.

Kl. 12c. Nr. 182942 vom 16/5. 1901. [2/4. 1907].

Karl Emmerich, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Reinigen von Gasen, insbesondere von Hochofengasen zum Betreiben von Motoren*. Das Verf., welches die Reinigung der Hochofengase durch inniges Vermischen derselben mit W. bezweckt, besteht im wesentlichen darin, daß einem umlaufenden *Schaufelrade*, welches von dem Gasstrom umgeben wird, *Wasser* zugespritzt wird, dessen weitere Zerteilung durch an den festen Teilen der Vorrichtung, also an der Innenseite des *Schaufelrad* umgebenden Gehäuses angebrachte Prallflächen gesichert wird. Dabei dient das Schaufelrad gleichzeitig dem Transport des Gases.

Kl. 12h. Nr. 182940 vom 30/8. 1904. [18/4. 1907].

Clinton Paul Townsend, Washington, *Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in Apparaten mit durchlässiger Diaphragmenkathode*. Zur *Elektrolyse von Salzlsgg.*, insbesondere von Lsgg. der *Alkalisalze* hat man bereits einen App. benutzt, der aus einer inneren Anodenzelle und einer hiervon durch eine Diaphragmenkathode getrennten äußeren Kathodenzelle besteht, und bei welchem das Kathodenprod., etwa *Ätznatron*, durch hydrostatischen Druck in die Kathodenzelle

hineingepreßt wird. Auch hat man in die äußere Zelle schon nichtleitende Fl., nämlich tierische oder pflanzliche Fette und Öle gefüllt, wodurch eine Einw. des Kathodenprod. auf diese Fl., so etwa die B. von Seife, bezweckt wurde. Bei vorliegendem Verf. wird nun in die äußere Zelle ebenfalls eine nichtleitende Fl. gebracht, die aber von solcher Art ist, daß sie sich mit der kathodischen Lag. weder mischt, noch daß sie von ihr chemisch angegriffen wird. Solche Fl. sind z. B. die *Mineralöle*. Dies hat den Zweck, das Kathodenprod. schnell von der Kathode fortzuführen, es in der äußeren Zelle gegen die Atmosphäre (Einw. der Kohlensäure) abzuschließen und auf diese Weise eine sehr starke und sehr reine Lag. des Kathodenprod., z. B. von *Ätsnatron*, zu erhalten. Die schnelle Entfernung des Kathodenprod. von der Elektrode beruht wahrscheinlich auf der Verschiedenheit des Adhäsionskoeffizienten von Öl einerseits und kaustischer Lauge andererseits. Da das Öl fester an der Kathodenoberfläche haftet als die Lauge, so vermag diese das Öl nicht von dort zu verdrängen, sondern dringt in Gestalt kleiner Kügelchen durch das Öl hindurch und kommt außer Berührung mit der Kathode, so daß die Möglichkeit einer Vermischung mit den Anodenprodukten infolge von Diffusion wesentlich verringert wird.

Kl. 12a. Nr. 183041 vom 14/11. 1905. [18/4. 1905].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des schwedischen Pat. vom 18/4. 1905 gewährt.)

Albert Johan Petersson, Alby (Schweden), Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbogen, welche zwischen einer zentralen Elektrode und einer diese umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegenelektrode übergehen und unter dem Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes eine Drehungsbewegung ausführen. Bei der Darst. chemischer Verbb. mittels der Einw. magnetisch bewegter elektrischer Lichtbogen auf Gase ist es wesentlich, die gebildeten Verbb., um Zers. derselben zu vermeiden, sobald wie möglich aus dem Bereich des elektrischen Lichtbogens zu entfernen. Der vorliegende Ofen besteht daher im wesentlichen aus einer zentralen Elektrode und einer diese konzentrisch umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegenelektrode; in diesem von den zu behandelnden Gasen durchströmten Ofen wird die Fortbewegung des Lichtbogens transversal zu der Strömungsrichtung des Gases durch eine beliebige Konzentration der magnetischen Kraftlinien mit jeder gewünschten und erforderlichen Geschwindigkeit ermöglicht, und zwar derart, daß die auf den Lichtbogen wirkende treibende Kraft genau oder nahezu genau proportional der Länge der Bahn wird, die jeder einzelne Teil des Lichtbogens zu durchlaufen hat. Jeder Teil erhält dieselbe Winkelgeschwindigkeit, so daß ein Abreißen des Bogens nicht zu fürchten ist. Zu diesem Zweck wird der Magnet oder die Erregerwicklung ringförmig um die Reaktionskammer so gelegt, daß die Kraftlinien in der Reaktionskammer im wesentlichen achsial verlaufen, und ihre Zahl von außen nach innen proportional der Entfernung von der Erregerwicklung abnehmen muß. Gleichzeitig kann die Bewegungskomponente der Entladung in der Stromrichtung der Gasmasse so begrenzt werden, daß dieselben Gaspartikeln nur einmal oder wenigstens nur so wenige Male von dem Lichtbogen getroffen werden, daß man eine fortgesetzte Erhitzung derjenigen Gaspartikeln vermeidet, in welchen die chemische Umsetzung bereits stattgefunden hat.

Kl. 12a. Nr. 183853 vom 23/2. 1902. [7/5. 1907].

Giovanni Rambaldini, Miniera di Boccheggiano, Ital., Verfahren zur Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter und nur durch eine dritte Flüssigkeit stromleitend verbundener Flüssigkeiten. Bei dem bekannten Verf. zur Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter und nur

durch eine dritte Fl. stromleitend verbundener Fl., die je eine horizontal liegende Elektrode aufnehmen, wird nun als solche dritte (Trennungs-) Fl. eine spezifisch leichtere und den beiden anderen Fl. überschichtete verwendet, welche von diesen von Anfang an verschieden und derart zusammengesetzt ist, daß ihre elektrolytischen Zersetzungsprodd. die beabsichtigten elektrolytischen Wirkungen in den Elektrodenräumen nicht zu stören vermögen, zum Zwecke, bei ständigem Zu- und Abfluß der Elektrodenfl., d. h. bei kontinuierlicher Arbeitsweise, die B. reiner Prodd. zu ermöglichen. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, als dritte Fl. eine verd. Lsg. derselben S. anzuwenden, welche das Salz bildet, das zersetzt werden soll, um das Metall daraus zu erhalten, oder auch aus einer Mischung andere Salze zu trennen, die dasselbe Säureradikal besitzen. Demnach wird z. B. bei dem SIEMENSschen Verf. der elektrolytischen Fällung von Kupfer aus Mutterlaugen, welche dieses Metall als Sulfat enthalten, die dritte Fl. aus einer verd. Lsg. von Schwefelsäure, bei dem HÖPFNERSchen Verf. dagegen, wo das Kupfer als Chlorür vorhanden ist, aus verd. Salzsäure gebildet werden. Bei der elektrolytischen Aufarbeitung von Zementierungswässern wird man gleichfalls verd. Schwefelsäure zur Anwendung bringen.

Kl. 12h. Nr. 183854 vom 7/9. 1905. [7/5. 1907].

Emil Weichert, Augsburg, *Vorrichtung zur Elektrolyse, bei welcher der Elektrolyt von Zelle zu Zelle durch lange, einen erheblichen elektrischen Widerstand bewirkende Bohrleitungen geführt wird.* Um eine intensive Kühlung des Elektrolyten zu erzielen, ist dieser elektrolytische App. aus einer horizontal in Kühfl. liegenden, einen erheblichen elektrischen Widerstand bewirkenden Bohrschlange, welche der Elektrolyt durchfließt, gebildet. Die obere Seite der Schlange ist kastenförmig ausgebildet, und in jedem Kasten sind die Elektroden — je eine positive und eine negative — eingehängt. Infolgedessen wird die Fl. bei ihrem Gange durch die Schlangenrohrwindungen einmal der Elektrolyse unterworfen und in ihrem weiteren Gange sofort abgekühlt. Sobald die Fl. das nächste Stück der Schlange, also den Weg von 360° zurückgelegt hat, kommt sie abermals zur Elektrolyse u. s. f. Mit einer solchen Vorrichtung ist man imstande, bei guter Abkühlung des Elektrolyten und ohne Umpumpen der Fl. eine sehr hohe Konzentration zu erreichen. Der App. soll in der Hauptsache zur Herst. von Bleichflüssigkeiten aus Salzsäure verwendet werden.

Kl. 12h. Nr. 184958 vom 10/5. 1904. [3/6. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., *Verfahren zur Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden.* Um bei der Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen, insbesondere zwecks Gewinnung von Stickoxyden (Salpetersäure), Kohlenelektroden verwenden zu können, werden die Elektroden spitzen mit einem sauerstoffarmen oder einem sauerstofffreien Gasgemisch umspült, während dem Flammenbogen selbst das zur Rk. bestimmte Gasgemisch zugeführt wird. Zu dem Zwecke werden die zur Verwendung gelangenden Kohlenelektroden derart mit einer feuerfesten Röhre umgeben, daß zwischen Röhre und Kohlenstift ein Raum zur Zuführung des sauerstofffreien oder -armen Gasgemisches verbleibt, das unmittelbar an der Spitze jener Elektroden zum Austritt gelangt. Das eigentliche Reaktionsgemisch wird dabei durch geeignete Düsen oder entsprechende Schlitze dem Flammenbogen zugeführt. Statt durch die Elektroden umgebende Röhren kann das sauerstoffarme Gasgemisch den Elektroden spitzen auch durch unmittelbar unter diesen angebrachte Düsen geblasen werden. Außer bei der Herst. von Stickoxyden, wobei Stickstoff als

Schutzgas benutzt werden kann, ist das neue Verf. natürlich auch bei zahlreichen anderen Gasreaktionen mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens, z. B. bei Herst. von Ammoniak aus Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf verwendungsfähig. Hier ist der Wasserdampf von den glühenden Elektrodenspitzen fernzuhalten. Das kann entweder durch Wasserstoff oder durch Stickstoff oder durch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff geschehen. Weiter kann das neue Verf. bei der Herst. von Ammoniumformiat aus Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff angewendet werden, wobei die Elektroden wiederum gegen Wasserdampf zu schützen sind. Als Schutzgas können hier die drei übrigen Komponenten des Gemisches je für sich allein oder im beliebigen Gemisch oder abwechselnd verwendet werden, so daß die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches auf die Dauer gar nicht geändert und doch ein vollkommener Elektrodenschutz erzielt wird.

Kl. 12a. Nr. 185897 vom 21/12. 1904. [20/6. 1907].

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden und Aktieselskabet det Norske Kvaestofkompagni, Christiania. *Verfahren und Apparat zur Ausführung chemischer Reaktionen in Gasen und Gasgemischen mittels elektrischer Lichtbögen zwischen Elektroden mit verhältnismäßig großem Abstand.* Das wesentliche dieses Verf., besw. App. ist, daß der Entladungsweg zwischen diesen Elektroden durch elektrische Lichtbögen geschlossen wird, die zwischen anderen mit dem Stromkreise der früheren in keiner unmittelbaren elektrischen Verb. stehenden Elektroden erzeugt und in an sich bekannter Weise durch magnetische oder elektrodynamische Einflüsse verschoben werden. Die ersten Lichtbögen können beispielsweise durch Verwendung von Elektroden erhalten werden, die an einem Punkte so nahe aneinander gestellt sind, daß das Einleiten der Lichtbögen bei dem genannten Punkte durch die Spannung stattfinden kann, die in dem Speisestromkreis vorhanden ist oder bequem erzeugt werden kann.

Kl. 12a. Nr. 185931 vom 24/6. 1904. [11/6. 1907].

Alexandre de Hemptinne, Gand, Belgien, *Apparat zur chemischen Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, bei welchem die Gase in Gegenwart der zu behandelnden Flüssigkeit elektrischen Glimmentladungen ausgesetzt werden.* Der App. bezweckt, Fl. mit elektrischen Glimmentladungen unterworfenen Gasen in der Weise chemisch zu behandeln, daß man nicht nur die Gase, sondern auch die Fl. durch den Raum zwischen den Elektroden, zwischen denen die elektrischen Glimmentladungen stattfinden, hindurchtreten läßt, und zwar ermöglicht es der neue App., eine dünne, möglichst ausgedehnte, aber zusammenhängende Flüssigkeitsschicht gleichzeitig mit den Gasen, welche auf die Fl. einwirken sollen, der Einw. elektrischer Glimmentladungen auszusetzen. Hierzu dienen scheibenförmige Elektroden und dielektrische Scheiben, an denen von oben her auf der ganzen Fläche die Fl. gleichmäßig herabzurieseln gezwungen wird. Die Vorrichtung kann beispielsweise dazu dienen, Wasserstoff mit Ölsäure u. anderen nicht gesättigten Verb. chemisch zu verbinden, Aceton in Isopropylalkohol und Nitrobenzol in Anilin umzuwandeln. Sie kann überhaupt überall da Verwendung finden, wo der Wasserstoff im Entstehungszustande auf fl. Körper einwirken soll. Dabei können die zu berieselnden Scheiben, an denen zweckmäßig Schöpfvorrichtungen angebracht sind, drehbar angeordnet sein und in die zu behandelnde Fl. tauchen. Auch können über den zu berieselnden Scheiben oberhalb einer Schmalseite schwingbare Flüssigkeitsbehälter mit gelechtem Boden angeordnet sein, und oben zwischen je zwei Scheiben eine schmale verteilende Leiste aus isolierendem Material, welche nur mit den verstärkten und erhöhten Enden die benachbarten Scheiben berührt, sonst aber durch zwei schmale Spalten von den Scheiben getrennt bleibt.

Kl. 12i. Nr. 182820 vom 16/11. 1905. [25/3. 1907].

Chemische Fabrik Phönix, Rohleder & Co., Dansig, Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus solchen enthaltenden Lösungen. Um den Schwefel frei von Lösungsmittel aus Legg., wie solche bei der Extraktion von Gasreinigungsmasse u. dgl. mittels Petroleum, Anilin, Steinkohlenteerölen usw., besonders aber Schwefelkohlenstoff erhalten werden, zu gewinnen, was durch die bisher gebräuchliche einfache Dest. nicht gelingt, wird nun die betreffende Leg. in feiner Verteilung in eine über den Kp. des Lösungsmittels erhitze Fl., z. B. in auf 70° erhitztes W., in der weder der Schwefel, noch das Lösungsmittel l. ist, in dem Maße eingebracht, daß eine Ansammlung größerer Mengen unverdampften Lösungsmittels in der Heißflüssigkeit nicht stattfindet. Aus den kleinen, nach und nach in die Heißflüssigkeit gelangenden Anteilen der Leg. wird der Schwefelkohlenstoff schnell durch Verdampfen entfernt, und der ausgeschiedene und sich am Boden des Gefäßes in Form kleiner Blättchen sammelnde Schwefel hält nicht wie bei dem bisherigen Verfahren Schwefelkohlenstoff oder dgl. zurück. Hat sich eine genügende Menge Schwefel abgeschieden, so wird der weitere Zulauf der Schwefellag. abgestellt u. der Kesselinhalt auf etwa 85° erhitzt und auf dieser Temperatur etwa $\frac{1}{4}$ Stunde erhalten. Dann läßt man auf 35° abkühlen und entleert den Kessel; auf einem unter den Kessel vorteilhaft angebrachten Sieb bleibt der Schwefel zurück, während das W. abläuft.

Kl. 12i. Nr. 183849 vom 10/5. 1904. [23/3. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., Verfahren zur Erzeugung eines sauerstoffreichen Sauerstoff-Stickstoffgemisches einerseits u. eines sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches andererseits aus atmosphärischer Luft. Das bekannte Verf. zur Erzeugung eines sauerstoffreichen Sauerstoff-Stickstoffgemisches einerseits u. eines sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches andererseits aus atmosphärischer Luft durch Absorption wird nun dahin verbessert, daß man unter Anwendung des Gegenstromprinzips auf die bekannte Fähigkeit von Fl., wie W. oder A., Sauerstoff unter sonst gleichen Verhältnissen in höherem Grade zu lösen als Stickstoff oder umgekehrt, gleichzeitig den durch das Gegenstromprinzip bedingten Rücktransport der weniger l. Komponente mittels Konstanthaltung des Partialdruckes dieser Komponente durch den ganzen App. hindurch verhindert.

Kl. 12i. Nr. 183097 vom 2/12. 1904. [2/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166745 vom 14/7. 1904; vgl. C. 1906. I. 420.)

B. Cellarius, Sergiefaki Possad, Rußland, Verfahren zum Befreien der Kammergase der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter Schwefelsäure. Das Verf. des Hauptpatentes wird nun dahin abgeändert, daß die Gase, anstatt gegen eine Koks-schicht, zusammen mit dem zugeführten Kondensationsmittel gegen zwei konzentrische durchlochte Zylinder, welche durch wagerechte durchlochte Querwände verbunden sind, geschleudert werden, so daß das Gemisch aus Gas u. Kondensationsmittel durch die Durchlochungen der beiden Zylinder hindurchgetrieben wird und das zwischen beiden niederrieselnde Kondensat trifft. Hierdurch sollen die Gase und das Kondensationsmittel auch ohne Zuführung von Dampf durch Anschleudern in innigste Berührung gebracht u. etwa mitgeführter Staub zurückgehalten werden.

Kl. 12i. Nr. 183702 vom 24/11. 1905. [11/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181991 vom 21/6. 1905; vgl. C. 1907. I. 1520.)

Ottokar Serpek, Luterbach b. Solothurn, Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen. Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, daß das Aluminiumcarbid zwecks besserer Stickstoffbindung in Mischung mit bereits fertig gebildete Stickstoffverbb. enthaltenden pulverisierten Massen der Einw.

des Stickstoffs ausgesetzt wird. Die zur Mischung mit dem *Aluminiumcarbid* benutzten, Stickstoff enthaltenden Massen lassen sich z. B. durch Glühen von Tonerde oder Tonerde enthaltenden Gemischen mit Kohle im Stickstoff erzeugen. Vorteilhaft verfährt man dabei in der Weise, daß das Gemisch von Tonerde oder Tonerde enthaltenden Verbb. und Kohle in geeigneten Erhitzungsvorrichtungen unter Zutritt von Luft oder Stickstoff erhitzt wird, bis eine B. von *Aluminiumcarbid*, zweckmäßig jedoch nur teilweise, erfolgt, worauf die M. vorteilhaft gepulvert und bei erhöhter Temperatur der Einw. von Stickstoff ausgesetzt wird; doch liegt diese Temperatur noch immer weit unter der Erzeugungstemperatur des Carbids selbst.

Kl. 121. Nr. 183703 vom 10/7. 1906. [15/4. 1907].

Adolf Fahrner, Arnau, Böhmen, Schwefelofen mit Druckluftbetrieb. Um eine vollständige Verbrennung des in den Ofen zur Verdampfung gebrachten Schwefels im Ofen zu erzielen, ist in demselben über dem Schwefelbade und dicht über der Lufteintrittsöffnung eine sogenannte *Überhitzerplatte* angebracht; diese zwingt die seitlich unter ihr in dem Ofen einströmende Druckluft, die Schwefeloberfläche zu bestreichen, so daß dem Schwefel genügend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung zugeführt wird. Die Gase und Schwefeldämpfe bestreichen die glühende Überhitzerplatte, mischen sich innig mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft, was ebenfalls zur vollständigen Verbrennung wesentlich beiträgt. Ferner wird durch die Platte beim Anheizen das Eindringen des Schwefelstaubes in die Rohrleitungen verhindert. Ferner ist über dem Gasaustrittsstutzen ein kühlabares, doppelwandiges Gehäuse, dessen Inneres durch zwei geneigt angeordnete Wände einen Zickzackweg bildet, zu dem Zweck, die Schwefeldämpfe zu kondensieren u. in den Ofen zurückzuführen, angeordnet. Um die Druckluft gleichmäßig über den Schwefel zu verteilen, wird diese durch eine durch eingesetzte Rippen rostartig gestaltete Öffnung in der Wand des Ofens zugeleitet.

Kl. 121. Nr. 184268 vom 28/4. 1904. [23/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des französischen Pat. vom 15/5. 1903 gewährt worden.)

Compagnie Française de l'acétylène dissous, Paris, Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Chlorat. Dieses Verf. besteht darin, daß eine im wesentlichen aus einem *oxydierbaren* (verbrennbaren) Stoffe, wie fein verteilten Metallen, Kohle, KW-stoffen, Cellulose u. dgl., und einem die zur Oxydation dieses Stoffes erforderliche Menge wesentlich übersteigenden Überschuß von *Chlorat*, besonders *Alkalischlorat*, unter Zusatz von inerten, eventuell schmelzenden, die Zersetzung mäßigen Stoffen gebildete Mischung in einem geeigneten Behälter entzündet wird.

Kl. 121. Nr. 184325 vom 22/5. 1906. [22/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 179513 vom 20/6. 1905; vgl. C. 1907. I. 1081.)

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen und andere Verunreinigungen in dampfförmigen Zustände enthaltenden Gasen, insbesondere von aus den Sulfatöfen kommenden Sulfatgasen. Das gemäß des Hauptpat. verwendete Öl verliert infolge Chloraufnahme seine Reinigungswirkung; dies kann nun dadurch vermieden werden, daß die zu reinigenden Gase, bevor sie mit dem reinigenden Öle in Berührung kommen, abgekühlt werden.

Kl. 12i. Nr. 184692 vom 21/4. 1906. [6/5. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentes vom 23/5. 1905. gewährt worden.)

Société Française la Norgine, Paris, *Verfahren zur Extraktion von in Freiheit gesetztem Jod aus Laugen*. Dieses Verf. zur Extraktion von in Freiheit gesetztem Jod aus Laugen durch Ausschütteln mit KW-stoffen besteht darin, daß man als Extraktionsmittel *Vaselinöl* (das schwere Öl aus den galizischen Petroleumsorten) verwendet u. das Jod aus der dabei erhaltenen Lsg. durch Übertreiben mit Wasserdampf gewinnt, wobei ein Überreißen des Lösungsmittels wie bei den bisher verwendeten KW-stoffen nicht stattfindet. Zur Gewinnung des Jods aus der erhaltenen Lsg. schüttelt man das Jod enthaltende Vaselinöl mit einer das Jod als Jodid bindenden Lsg., z. B. einer *Sulfidlösung*, aus und gewinnt durch wiederholtes Behandeln dieser Lsg. mit neuen Mengen jodhaltigen Vaselinöles eine konz. Lsg. von Jodiden.

Kl. 12i. Nr. 184959 vom 2/2. 1904. [10/5. 1907].

Hermann Hegeler u. Nicholas L. Heinz, La Salle (Ill., V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren*. Beim Bleikammerbetrieb geht die nitrose Schwefelsäure vom Boden des Gay-Lussac-turmes in den oberen Teil des Gloverturmes, in welchem infolge der Hitze der aufsteigenden Röstgase alle Stickstoffsauerstoffverb. aus der Nitrose frei werden. Um nun die Stickstoffverb. im Gloverturm besser auszunutzen, ohne den App. größerer Abnutzung auszusetzen, während der Kammerraum vermindert wird, leitet man nun einen Teil der oben aus dem Gloverturm entweichenden, *Stickstoffsauerstoffverb.* enthaltenden Gase nach dem Boden des Turmes zurück, wo sie sich mit den in den Turm eintretenden *schwefligsauren Gasen* mischen. Die Anwesenheit der Stickstoffsauerstoffverb. in der ganzen Höhe des Gloverturmes verhindert übermäßige Erhitzung am Boden und begünstigt eine vollkommene Mischung der Stickstoffsauerstoffverb. mit den schwefligsauren Gasen und daher eine stärkere Einw. der Gase aufeinander. Zugleich werden die Stickstoffsauerstoffverb. mehrere Male durch den Glover geleitet, mithin vollkommener zur Schwefelsäurebildung herangezogen, ehe sie nach den Kammern u. dem Gay-Lussac-turm gelangen.

Kl. 12i. Nr. 185094 vom 17/2. 1906. [13/5. 1907].

Oscar Heinrich Ulrich Brünler, Leipzig-Gohlis u. **Georg Heinrich Kettler**, Osternburg b. Oldenburg, *Apparat zur Gewinnung von Salpetersäure durch Verbrennung eines aus Stickstoff, Sauerstoff und Brennstoff bestehenden Gemisches*. Durch einfaches Einleiten von Stickstoff, Sauerstoff und Brennstoff in einen Ofen und Verbrennung der Mischung läßt sich die für die Verbrennung des Stickstoffs erforderliche hohe Temperatur von ca. 2500° nicht erreichen. Aus diesem Grunde sind nun die das Gemisch zuleitenden Düsen in der Wandung des kugelförmig gehaltenen Ofens aus *Magnesia* u. dgl., dessen Mündung in W. taucht, radial angeordnet, so daß in der Mitte des Ofens durch das Zusammenprallen ein *Flammenballen* entsteht, der naturgemäß eine höhere Temperatur erzeugt, als eine gleiche Anzahl für sich brennender Flammen, ganz besonders aber als eine entsprechend größere Einzel-*flamme*. Aus der in W. tauchenden Mündung des Ofens entweichen die Gase je nachdem vollkommen oder teilweise verbrannt oder noch völlig flammend, wobei die Flamme in Form einer *Stichflamme* aus der verengten Mündung des Ofens tief in das W. eindringt. Hierdurch schafft sich die Flamme durch Wasserverdrängung einen Hohlraum, indem sie Platz zu ihrer weiteren Entw. findet; ferner soll sie durch ihre Form möglichst wenig Oberfläche der abkühlenden Wrkg. des W. darbieten.

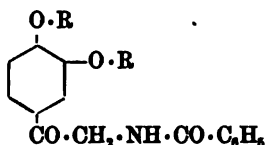
Der Ofen kann durch die hohe Temperatur in seinem Innern nicht zerstört werden, da er von außen durch das ihn teilweise umgebende W. gekühlt wird. Soweit er über die Wasseroberfläche hinausragt, wird durch hochgeschleudertes W. der freiliegende Teil immer genügend berieselt. Der App. bietet die Möglichkeit, die Verbrennung unter Druck von beliebiger Höhe zu bewirken, da der ihn umschließende, teilweise mit W. gefüllte Behälter durch ein Ablaßventil abgeschlossen ist.

Kl. 12. Nr. 185183 vom 21/5. 1904. [25/5. 1907].

Otto Stille, Crefeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfoessigsäure und ihrer Salze*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1245; C. 1905. I. 1131 u. Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 538—44; C. 1906. II. 751). Das patentierte Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Prod. der Einw. von Alkalisulfiten auf die Monochloressigsäure die schweflige S. durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird. Als geeignetes Oxydationsmittel ist in der Patentschrift Salpetersäure angeführt. Die Sulfoessigsäure soll technisch verwendet werden als Ersatz von Essig- oder Schwefelsäure in organischen Verbb., ferner kann sie — besonders in Form ihrer Ester — zu Kondensationsrkk. verwendet werden.

Kl. 12. Nr. 185598 vom 17/11. 1905. [7/6. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenscatechinäthern*. Durch Einw. von Hippurylchlorid auf Brenscatechin entsteht bekanntlich Monohippurylbrenscatechin (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2926; C. 1905. II. 1336). Es wurde nun gefunden, daß ein wesentlich verschiedener Reaktionsverlauf stattfindet, u. sich ein im Kern durch den Hippursäurerest substituiertes Brenscatechin in der Weise erhalten läßt, wenn man Hippursäurechlorid nicht auf freies Brenscatechin, sondern auf Brenscatechinäther in Ggw. von Aluminiumchlorid einwirken läßt. Man erhält so ein Prod.



nebenstehender Formel (R bedeutet ein Alkylradikal). Die so erhältlichen Benzoylaminoacetobrenscatechinäther sind wertvolle Zwischenprodd. für die Darst. therapeutisch wirksamer Substanzen. *N-Benzoylaminoacetoveratrol*, aus Veratrol u. Einwirkungsprod. von Hippursäurechlorid mit Aluminiumchlorid in Ggw. von Schwefelkohlenstoff,

krystallisiert aus A. in verfilzten Nadeln, F. 155°. Aus Hippursäurechlorid, Brenscatechindiäthyläther und Aluminiumchlorid gewinnt man *N-Benzoylaminoacetobrenscatechindiäthyläther*, Nadeln (aus A.), F. 152°.

Kl. 12. Nr. 185837 vom 29/10. 1902. [3/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 159524 vom 2/8. 1901; C. 1905. II. 527.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose*. Bei dem Verf. des Hauptpatents wird durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose unterhalb 50° eine in A. unl. Triacetylcellulose erhalten. Bei weiterem Studium dieser Rk. wurde nun gefunden, daß sie in zwei Phasen verläuft, indem sich zunächst ein alkoholöseliches Prod. bildet, das erst bei längerer Einw. des Essigsäureanhydrids in das im Hauptpatent beschriebene alkoholunl. Celluloseacetat übergeht. Zur Gewinnung dieses alkoholöselichen Prod. verfährt man in der Weise, daß man das durch das Hauptpatent geschützte Verf. unterbricht, ehe der Übergang des alkoholöselichen Prod. in das alkoholunl. stattfindet. Dieser Zeitpunkt läßt sich durch geeignete Probenahme leicht feststellen. Auf die Dauer der Rk. sind die Temperatur und die angewendeten Mengenverhältnisse von Einfluß, und zwar verläuft die Rk. im all-

gemeinen um so schneller, je größere Mengen man anwendet, und je höher die Temperatur innerhalb der im Hauptpatent angegebenen Grenzen steigt. Das Prod. löst sich in w. starkem A. leicht zu Lagg., die beim Erkalten gelatinös erstarren. Die Lagg. sind vielfacher Anwendung, z. B. zur Herst. von *Alkoholverbänden*, von *Lacken* etc., fähig.

Kl. 12. Nr. 185932 vom 14/12. 1905. [7/6. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden*. Es war bisher nicht möglich, aliphatische Aldehyde direkt aus den entsprechenden Carbonsäuren ohne den Umweg über die Säurechloride oder Anhydride darzustellen. Es hat sich nun gezeigt, daß z. B. die *Ameisensäure* sich direkt in *Formaldehyd* überführen läßt, wenn man sie in Dampfform im Gemisch mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen über gewisse Metalle, wie Eisen, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Silber und dergl., leitet. Dabei ist es vorteilhaft, diese Metalle in kompakter Form zu verwenden. Es wurde weiterhin gefunden, daß anstelle der genannten Metalle auch andere feste Körper wie Glas, z. B. in Form von Glaswolle oder Glasperlen, sowie Bimsstein, Kochsals etc. benutzt werden können; in diesem Falle wird die Temperatur zweckmäßig noch höher gewählt. Aus *Eisigsäure* gewinnt man in analoger Weise *Acetaldehyd*.

Kl. 12. Nr. 185962 vom 3/3. 1906. [23/5. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α -Bromisovalerianylharnstoff*. Das Verf. zur Darst. von α -Bromisovalerianylharnstoff besteht darin, daß man auf α -Bromisovalerianylbromid oder α -Bromisovalerianylechlorid Harnstoff einwirken läßt. Der α -Bromisovalerianylharnstoff krystallisiert aus Toluol in Blättchen und schm. bei ungefähr 149°. Er soll als Schlafmittel verwendet werden.

Kl. 12. Nr. 185963 vom 6/7. 1905. [6/6. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten*. Es wurde gefunden, daß man an Stelle der bisher bei der Kondensation von Malonsäurederivaten mit Harnstoff oder Guanidin und deren Derivaten verwendeten alkalischen Kondensationsmittel mit Erfolg *Carbid*-, bezw. *Acetylenverb.* von Alkali- u. Erdalkalimetallen als Kondensationsmittel benutzen kann. Als erste Komponenten kommen Körper der allgemeinen Formel: $Y \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NHX}_1 \\ \text{NHX}_2 \end{smallmatrix}$, also beispielsweise Harnstoff, Methylharnstoff, Acetylharnstoff, Guanylharnstoff, Biuret, Allophanester, Thioharnstoff, Guanidin, Methylguanidin, Dicyandiamid (Cyan Guanidin), als zweite Komponenten die meisten Malonsäure-, Cyanessigsäure- und Malonnitrilderivate in Frage, also beispielsweise Malonester, Cyanessigester, Malonnitril und deren Mono- und Dialkylderivate, Malonaminsäurederivate. Dabei kann man in vielen Fällen die Rk. in mehreren Phasen verlaufen lassen, bezw. solche Zwischenprodd. anwenden, die beim Verlauf intermediär auftreten. Man kann z. B. Harnstoff und Diäthylcyanessigester zunächst zum *Diäthylcyanacetylharnstoff* kondensieren und dann erst den Pyrimidinring schließen, ebenso wie die Rk. unmittelbar in einer Operation ausgeführt werden kann. Es ist dabei zu beachten, daß am Stickstoff hängende Reste von Verb. saurer Natur entsprechend der leichten Verseifbarkeit acylierter Aminokörper häufig schon durch die verseifende Kraft der als Kondensationsmittel benutzten Carbide, bezw. Acetylenverb. abgespalten werden; so entsteht z. B. aus Biuret und Diäthylmalonester unmittelbar Diäthylbarbitursäure, und aus Acetylharnstoff und Diäthylcyanessigester 5-Diäthyl-4-imino-2,6-dioxy-pyrimidin (Diäthyliminobarbitursäure). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst.

von *Iminobarbitursäure* u. von *Diäthylbarbitursäure* unter Anwendung von *Natrium-carbid* als Kondensationsmittel.

Kl. 16. Nr. 183147 vom 20/3. 1906. [25/3. 1907].

William Bachman Chisolm, Charleston (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Phosphatdüngemittels*. Zur Herst. dieses keimtötenden Phosphatdüngemittels werden *Schwefel* und *Phosphatgestein* oder phosphathaltige Stoffe grob zerkleinert und die Mischung beider Stoffe zusammen fein gemahlen.

Kl. 18a. Nr. 185602 vom 23/6. 1905. [23/5. 1907].

Jean Wiess, Rotterdam, *Verfahren zur Überführung von erdigen, pulverigen und feinkörnigen Erzen und Hüttenerseugnissen in eine zur Verhüttung brauchbare Form durch Verkoken eines Gemisches von verkokbaren Stoffen, Feiners oder dergl. und Kalk, Kalkstein oder dergl.* Um die Festigkeit des nach diesem Verf. hergestellten *Erzkokes* durch *B. von Kalk- und dergleichen Silicaten* in demselben zu erhöhen, wird letzterer noch mit Wasserglaslg. behandelt.

Kl. 18b. Nr. 184316 vom 5/2. 1903. [2/5. 1907].

Elektrostahl-Gesellschaft m. b. H., Remscheid-Hasten, *Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrometallurgischem Wege*. Das Verf. zur Herst. von *Eisen und Stahl*, bei welchem unter Zurückhaltung der Schlacke die Desoxydation des beim Frischen aufgel. Eisenoxyds bewirkt wird, wird nun derart ausgeführt, daß das in einer Bessemerbirne mit basischem Futter oder einem anderen Oxydationsofen behandelte Eisen in einem elektrischen Ofen unter Zusatz von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigem Eisen desoxydiert und gekohlt wird.

Kl. 18b. Nr. 184478 vom 4/4. 1905. [6/5. 1907].

Henri Jean Baptiste Picaud, Firminy (Frankr.), *Verfahren der Herstellung von Stahl in der Bessemerbirne oder im Talbotofen unter Anwendung von Flußspat oder dergl. als Flußmittel für den Kalkzuschlag und mit vor der Entkohlung stattfindender Entphosphorung*. Das Verf. zur Herst. von Stahl in der Bessemerbirne oder im Talbotofen unter Anwendung von Flußspat oder dergl. als Flußmittel für den Kalkzuschlag und mit vor der Entkohlung stattfindender Entphosphorung wird nun unter Anwendung eines neutralen Futters und derart ausgeführt, daß dem Bade zu einem beliebigen Zeitpunkt des Prozesses *Flußspat* oder ein anderes chemisches Agens, das imstande ist, den *Kalk* zu verflüssigen, ohne dessen Verwandtschaft zum *Phosphor* zu vermindern, in solcher Menge zugeführt wird, daß die *Entphosphorung* vor der *Entkohlung* eintritt.

Kl. 18c. Nr. 185964 vom 2/11. 1905. [11/6. 1907].

James Churchward, New-York, *Verfahren der Härtung von Stahl, der Chrom, Nickel und Mangan in geringen Mengen enthält*. Die Härtung von *Chrom, Nickel und Mangan* in geringen Mengen enthaltendem Stahl wird nun in der Weise ausgeführt, daß der Stahl, nachdem er nach dem Gießen mechanisch bearbeitet und wieder auf Härtetemperatur erhitzt worden ist, in einem Gemisch von *Phenol* und Öl abgekühlt wird. Durch den Zusatz von *Phenol* zu dem an sich als Härtefl. bekannten Öl soll bei Verdichtung des Molekulargefüges an der Oberfläche die Karburierung des Metalls vermieden werden.

Schluß der Redaktion: den 5. August 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von **Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1**

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

K. Technische Hochschule in Stuttgart.

(Abteilung für Chemie, Hüttenwesen und Pharmazie.)

Die Vorlesungen des Wintersemesters beginnen am 11. Oktober.
Eintrittsbedingungen unentgeltlich; vollständiges Programm gegen Einsendung von 50 Pfg. (Ausland 60 Pfg.) [206]

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.

Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion. Man
verlange ausdrücklich Original - Sartorius -
Wagen, da Nachahmungen in den Handel
gebracht werden.

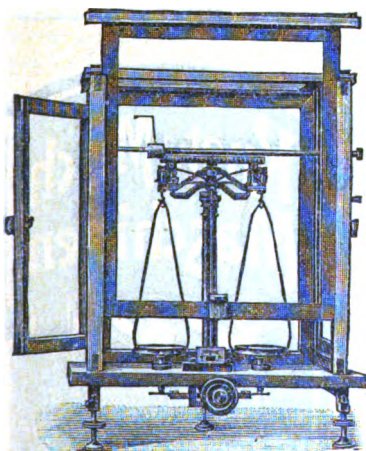
*Patentiert in Deutschland, England, Belgien
Oesterreich-Ungarn usw.*

Auf allen beschiedenen Ausstellungen
prämiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel.
Diplome d'honneur und Preis 500 Frs.
für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen
gratis und franko. [155]

==== Vertreter in allen Ländern. ====



R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

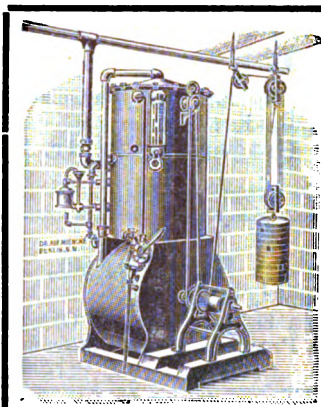
Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 M.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolumen. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.
Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Ge-
biete der Chemie.

Gut assortiertes [139]

Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische
Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalori-
meter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art.
Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate.
Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

**Sämtliche Rohmaterialien für die chemische
und chemisch-technische Industrie.**

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester
und flüssiger Form. [162]

Junger Chemiker

für ein Gießerei-Laboratorium gesucht.
Angebote unter Beifügung von Zeugnis-
abschriften sowie Angabe der Gehaltsan-
sprüche und des Eintrittstermins sub.
„Gießerei 204“ an Pozsonyi & Berger,
Berlin W. 50. [204]

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

HELIUM

PRIX MODÉRÉS, TOUTES QUANTITÉS

FABRIQUES DE LAIRE

à ISSY (Seine) FRANCE. [208]

**Braunstein bis 95 %
Flussspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th.** [134]



für die chemische u.
Nahrungsmittel-Industrie.

Draiswerke

G.m.b.H.

Mannheim-Waldhof. [127]

Vertretung

einer ersten technischen Fabrik für den
Wiener Platz sucht Chemiker (mit Hoch-
schulbildung). Anträge unter „H.W.1781“
befördert Rudolf Mosse, Wien I, Seiler-
stätte 2. [205]

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEÜSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. Th. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Francis (C. K.), Reagensglasständer 657.
Hanfland (F.), Vakuumschrank 657.
Draue (P.), Trockenapparat 657.
Rebenstorff (H.), Konstanter Gasentwickler 657.
Leiser (H.), Konstanterhaltung des Flüssigkeitsstandes; Apparate 658.
Prandi (O.), App. zur Extraktion von Legg. 659.
Zentrifuge zum Nitrieren, Beizen und Imprägnieren von Faserstoffen 659.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Brauner (B.), Atomgewichtsfragen 660.
Perman (E. Ph.), Chem. Rk. zwischen Salzen in festem Zustande 660.
Körbs (A.), Abweichende Lösungsgeschwind. verschiedenartiger Krystallflächen in W. 660.
Herzog (R. O.) und Kasarnowski (H.), Diffusion der Kolloide 661.
Herzog (R. O.), Molekulargewicht u. Teilchengröße der Kolloide 661.
Bechhold (H.), Gallertfiltration 661.

Wiechmann, Delef-Element 661.
Paschen (F.), Temperaturstrahlung 661.
Haga (H.), Polarisation der Röntgen- und Sekundärstrahlen 662.
von Hirsch (R.), Zusammenhang zwischen Druck und Spannung bei Erzeugung von Kathodenstrahlen 662.
Erfle (H.), Berechnung der Loschmidt'schen Zahl 662.
Hartley (W. N.), Thermochemie der Flammenspektren bei hohen Temperaturen 662.
Henry (L.), Flüchtigkeit in verschiedenen Gruppen zusammengesetzter Körper 663.
Luther (R.), Elektrochemische Aktivierungserscheinungen 663.
Grimsehl (E.), Verminderung d. Oberflächenspannung des W. durch Ä-Dämpfe 663.
Limmer (F.), App. zur Demonstration der Oxydation des gekochten Leinöls nach dem Waltonverfahren 663.

Anorganische Chemie.

Tangl (K.), Dielektrizitätskonstante der Luft 664.

Karsten (B. J.), Gegenseitiges Verhalten der Halogene 664.
 Abegg (R.), Potentiale $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_2$ und $\text{Au}' \rightarrow \text{Au-Metall}$ 666.
 Krenner (J.), Krystallform und opt. Eigenschaften des Schüllerschen Arsensulfides; Dimorphin der Solfatara 666.
 Körbs (A.), Variation der Krystalltracht des NaCl 666.
 Doeltz (F. O.) und Mostowitsch (Wl.), Verhalten des Schwespat bei höheren Temp. 667.
 Fichter (F.), Aluminiumnitrid 667.
 Wedekind (E.), Zirkoncarbide aus natürlicher Zirkonerde 667.
 Hauser (O.), Sulfate der Zirkonerde 668.
 Spitalsky (E.), Zustand der Chromate und der Chromsäure in wss. Lsg. 669.
 Dumanski (A.), Ultramikroskopische Unters. des Eisenhydroxydhydrosols 671.
 Benrath (A.), Farbenwechsel von Kobalt- und Kupferchlorid in Lsg. 671.
 Voller (A.), Radioaktivität 671.
 Marckwald (W.), Radioaktive Substanzen 671.
 Meyer (G.), Entw. von He aus radioaktiven Substanzen 672.
 von Lerch (F.), Radioaktive Strahlung 672.
 Hahn (O.), Atomzerfallshypothese 672.
 Levin (M.), Atomzerfallshypothese 672.
 Meyer (St.) u. v. Schweidler (E.), Vers. mit β -Strahlen von Radium E 672. — Zerfallskonstante von Radium D 672.
 Richards (Th. W.) und Forbes (G. Sh.), Quant. Synthese von AgNO_3 . Atomgewichte von N und Ag 672.
 Richards (Th. W.) u. Jones (G.), Molekulargew. des Ag_2SO_4 ; Atomgewicht des S 673.
 Moser (L.), Kupfersuperoxyd 674.
 Boeris (G.), Krystallographische Beobachtungen am Kupfersulfat 675.
 Rosenheim (A.), Cyanid des fünfwert. Molybdäns 675.
 Grossmann (H.), Komplexbildung in Molybdänsäurelsgg. 675.
 Campbell (F. H.), Chemie des Goldes 676.
 Kurnakow (N.) u. Shemtschushny (S.), Legierungen des Cu mit Ni und Au. Elektrische Leitfähigkeit der festen Metallsgg. 677.

Organische Chemie.

Wedekind (E.), Organische Chemie 677.
 Nasini (R.), Optische Wirkungen von ungesättigten Atomgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft 677.
 Redgrove (H. St.), Berechnung phys.-chem. Konstanten 677.
 Henry (L.), Addition von HOCl an Verb. mit Äthylenbindung 679.
 Enklaar (C. J.), Ocimen 679.
 Henry (L.), Unterscheidung isomerer, sekundärer u. tertiärer aliphatischer Alkohole mit Br 680. — Acetylchlorid und HCl als Reagenzien zur Unterscheidung einatomiger aliphatischer Alkohole 680. — Pentamethyl-

äthylalkohol; Hexamethyläthan 680. — Methylenverb. 680.
 Stollé (R.), Alkylhydrazine 680.
 Grignard (V.) u. Vignon (G.), Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5 681.
 Bewad (J.), Einw. von Alkyljodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine 681.
 Reitter (H.) u. Hess (E.), Darst. aliphatischer α -Ketonäther und -Säureester 683.
 Ponzio (G.) u. Charrier (G.), Methylierung der Oximinoverb. 684.
 Blanc (H. G.), Ringschließung der substituierten Adipin- und Pimelinsäuren 685.
 Zelinsky (N.) u. Gutt (J.), Synthese der Korksäure mittels magnesium-organ. Verb. 685.
 Schlotterbeck (F.), Synthese von β -Ketosäureestern mittels Diazoesäureester 685.
 Ruhemann (S.), Konstitution des Xanthoxalans 686.
 Fischer (E.), Synthese von Polypeptiden 686.
 Killiani (H.), Loeffler (P.) u. Matthes (O.), Deriv. der Saccharine. Parasaccharon 686.
 Jentys (E.), Stärke 687.
 de Mosenal (H.), Baumwolle und nitrierte Baumwolle 687.
 Baumhauer (H.), Platindoppelcyanure 688.
 Gössling (W.), Dialkylbarbitursäuren 689.
 Artini (E.), Krystallform einiger Benzolabkömmlinge 689.
 Van der Laan (F. H.), Wrkg. von Brom auf Toluol 689.
 Darapsky (A.), B. der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids 690.
 Rorive (F.) und Tollens (B.), Diphenylhydrazone der Toluylaldehyde 691.
 Pauly (H.), Überführung von Piperonal in den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds 691.
 Van Eck (P. N.), Leuchten von Abkömmlingen der Salicylsäure 692.
 Anschütz (R.), Hahn (C.) u. Walter (P.), Ester- und Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure 692.
 Ley (H.) u. Müller (F.), Metalle salz bildende Imidbasen 695.
 Mulder (A.), α -Anilinoisobuttersäurenitril und Derivate 696.
 Kanitz (A.), Affinitätskonstanten des Tyrosins und des Phenylalanins 697.
 Cohnheim (O.), Verhalten der Hippursäure zu Erepsin 698.
 Zelinsky (N.) u. Gutt (J.), Hexahydrobenzaldehyd 698.
 Zelinsky (N.) u. Arzibachew (B.), Hexahydrophenylglykokoll 698.
 Zelinsky (N.) und Schwedow (D.), Hexahydrobenzoylaminester 698.
 Semmler (F. W.) u. Bartelt (K.), Teramantal-säure 699.
 Tschitschibabin (A. E.), Triphenylmethyl 700.
 Korosyński (A.) und Marchlewski (L.), Farbstoffe der Wurzeln v. *Datisca cannabina* 700.

Schmidt (J.) u. Schall (R.), Hochmolekulare Pyrrolabkömmlinge 701.

Ellinger (A.) u. Flamand (C.), Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß. *Rac. Tryptophan* 702.

Liebermann (C.) u. Krauss (R.), Indigoähnliche Gruppen von blauen Farbstoffen aus Istin 703.

Fröhlich (J.), Synthese unsymmetrisch substituerter Thianthrene 705.

v. Humnicki, Kondensation des Acetoguanamins mit aromatischen Aldehyden 706.

Boeris (G.), Krystallographische Best. organischer Verbb. 706.

Fischer (E.), Proteine und Polypeptide 707.

Siegfried (M.), Best. von $\frac{CO_2}{N}$ bei der Caraminork. 707.

Abderhalden (E.) und Voitinovici (A.), Hydrolyse des Keratins aus Horn und Wolle 707. — Zus. der Proteine 707.

Abderhalden (E.) und Hämäläinen (Y.), Monoaminosäuren des Avenins 708.

Hofmann (K. B.) u. Pregl (F.), Kollin 708. von Knaffl-Lenz (E.), Diaminosäuren des Kollins 708.

Buchtala (H.), Cystin in Hornsubstanzen 709.

Skraup (Z. H.), Desamidoglutin 709.

Physiologische Chemie.

Brown (A. J.), Teilweise durchlässige Membran in Gramineensamen 709.

Castoro (N.), In Samenschalen von Cucurbita Pepo enthaltene Hemicellulosen 710.

Dunstan (W. R.), Henry (Th. A.) u. Auld (S. J. M.), Cyanbildung in Pflanzen 710.

Scurti (F.) u. Parrozzani (A.), Lipolytisches Vermögen der Crotonsamen 710. — Hydrolytische Eigenschaften der Crotonsamen 710. — Ggw. eines proteolytischen Enzyms in Crotonsamen 711.

Léger (E.), Aloe 711.

Patein (G.), Durch Essigsäure fällbares Serumglobulin des menschlichen Blutes 711.

Gulewitsch (W.), Carnosin 712.

Hoffmann (W.) und Wintgen (M.), Einwirkung von Fleisch- und Hefeextrakten auf Zus. des Magensaftes beim Pawlowschen Hunde 712.

Scheunert (A.) u. Bergholz (R.), Pankreas-konkremente 713.

Kikkaji (T.) und Iguchi (R.), Purinbasen der menschlichen Placenta 713.

Preti (L.), Autolyse 713.

Abderhalden (E.) u. Michaelis (L.), Fermentative Polypeptidspaltung 714.

Abderhalden (E.) u. Rona (P.), Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes 714.

Hedin (S. G.), Hemmung der tryptischen Verdauung 715.

Hofbauer (J.), Glyoxylsäure im Verlaufe von Gravidität etc. 715.

Dorner (G.), B. von Kreatin und Kreatinin im Organismus 715.

Becker (C. Th.) und Herzog (R. O.), Geschmack 716.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Lecomte (O.), Mineralwässer von Persien 716.

Kuss (M.), Anwendung von Atmungsapparaten in Bergwerken 717.

Rapp, Desinfektionswert der drei isomeren Kresole 717.

Riegel, Citronensäure und Sonnenstrahlen als Desinfektionsmittel für Trinkwasser 717.

Korschun (S.), Verbreitung des Abdominaltyphus durch Trinkwasser 717.

Siegfeld (M.), Milch u. Molkereiprodukte 718.

Burr (A.), Beeinflussung der Butter durch die Futtermittel 718.

Ball (J. H.), Zus. irischer Butter im Winter 718.

Droste, Olivenöl 719.

Williams (W. C.), Jamaika-Rum 719.

Medizinische Chemie.

Ferrier (P.), Verkalkung und Entkalkung beim Menschen 720.

Riederer (H. S.), Behandlung von Chromgeschwüren 721.

Pflüger (E.), Pankreasdiabetes 721.

Allard (E.), Acidosekörperausscheidung beim Diabetes 721.

Abderhalden (E.), Bloch (B.) u. Rona (P.), Abbau einiger Dipeptide des Tyrosins u. des Phenylalanins bei Alkaptonurie 721.

Pharmazeutische Chemie.

Scholtz (M.), Pharmazeutische Chemie 722.

Barillé (A.), App. zum Füllen der hypodermatischen Ampullen 722.

Hafner (B.) u. Krist (F.), Aschenbest. der Drogen 722.

Cesaris (P.), Terpin und Benzoesäure 722.

Hafner (B.), Wertbest. von Samen Strychni und seiner officinellen Präparate 722.

Sartorius (A.), Liquor Aluminiumi aceticici 723.

Chapman (A. Ch.), Campheröl 723.

Dyer (B.), Campheröl 723.

Bevan (E. J.), Verlust an Campher in Campheröl 723.

Harrison (E. F.), Campherliniment 723.

Agrikulturchemie.

Ehrenberg (P.), Bewegung des Ammoniakstickstoffs in der Natur 723.

Weibull (M.), Ackerböden 724.

Rohland, Phys.-chem. Vorgänge bei der Entstehung der Ackererde 724.

König (J.), Copenrath (E.) u. Hasenbäumer (J.), Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Bodens und der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen 725.

Puchner, Verteilung von Nährstoffen im Boden 726.

Whitson (A. R.) und Stoddart (C. W.), Acidität des Bodens und Mangel an Phosphaten 726.

Krüger (W.) und Heinze (B.), Wesen der Brache 726.

Wagner (P.), Dorsch (R.), Hals (S.) und Popp (M.), Verwendbarkeit des Kalkstickstoffs zur Düngung der Kulturpflanzen 726.

Vageler (P.), Morphologischer Einfluß der Düngung auf die Kartoffel 727.
 Golding (J.) und Hutchinson (H. B.), Wachstum der Zuckerrübe 727.
 v. Seelhorst u. Bünge (J.), Einfluß von Wärme u. Sonnenschein auf die Entwicklung des Hafers 728. — Sommerweizen 728.
 Windisch (R.), Nährstoffaufnahme d. Paprikapflanze 728.
 Klein (L. A.), Ausrottung der Viehzecke 728.

Mineralogische und geologische Chemie.

Hobbs (W. H.), Mineralog. Mitteilungen 729.
 Schaller (W. T.), Mineralog. Notizen 729.
 — Zus. des Molybdänockers 729.
 Krenner (J.), Manganspinelle in Hochofenschlacke 729.
 Toborffy (Z.), Jánosit 730.
 Hutchinson (A.), Zus. des Lengenbachits 730.
 Steiger (G.), Einw. von Silbernitrat und Thalliumnitrat auf Silicate 730.
 Clarke (F. W.) u. Steiger (G.), Californit 730.
 Tacconi (E.), Bariumaluminiumsilicat 731.
 Roccati (A.), Edenit 731. — Chromhaltiger Omphacit und Eisenpyralolith 731.
 Smirnow (W.), Krystallin. Verwitterungsprodukt des Augits 732.
 Viola (C.), Amphiboldiabas 732.
 Zailer (V.) u. Wilk (L.), Einfl. der Pflanzenkonstituenten auf die phys. u. chem. Eigenschaften des Torfes 732.
 Kraemer (G.), Erdölbildung 734.
 Heinrich (F.), Aktivität der Luft und der Quellgas 735.

Analytische Chemie.

Junkers, Automatisches Calorimeter 735.
 Eckhardt (F.), Gerstenbontierer 735.
 v. Kasay (E.), Best. des Brechungsexponenten verschiedener Fl. 735.
 Nawiasky (P.) und Korschun (S.), Best. der Härte des W. 736.
 Korschun (S.), Best. des O im W. Beobachtungen über O-Zehrung 737.
 Korn u. Kammann, Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit 737.
 Alexander (J.), Best. von schwefliger Säure in Gelatine 738.
 Hoel (I.), Prüfung von Kontaktschwefelsäure 738.
 Adan (R.), Best. der Nitrate 739.
 Wagner (P.), Kunze (R.) und Simmermacher (W.), Best. der citronensäurel. Phosphorsäure in Thomasmehlen 739.
 Goldschmiedt (G.), Nachweis von As in Glycerin 739.
 Chapman (A. C.), Best. kleiner As-Mengen. Insensitives Zn 740.
 Chapman (A. C.) u. Law (H. D.), Redukt. von Molybdänsäure und Vanadinsäure 740.
 Cox (A. J.), Analyse von Kohlen 740.
 Browning (Ph. E.) und Drushel (W. A.), Arsenatverf. für die Trennung des Magnesiums und der Alkalien 741.
 Meyer (R. J.) u. Schweitzer (A.), Titrimetr.

Best. u. Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat 741.
 Farsöe (V.), Jodometr. Best. v. Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd 742.
 Korte, Kobalt- und Nickelbest. 742.
 Grossmann (H.) u. Schück (B.), Kobalt- und Nickelbest. 742.
 Kollok (L. G.) u. Smith (E. F.), Einfluß von Schwefelsäure auf die Abscheidung v. Metallen bei Anwendung einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Anode 743.
 Wherry (E. T.) u. Smith (E. F.), Rotierende Anode bei der elektrolyt. Fällung von U und Mo 743.
 Fleischer (J.) u. Frank (H.), Best. von A u. Ä in ihren Gemischen 743.
 Sy (A. P.), Best. von Aceton 744.
 Gabutti (E.), Nachw. des Sulfonals im Trional und Tetralon 744.
 Adau (R.), Best. der Pentosen u. Pentosane 744.
 Mayer (W.) und Tollens (B.), Fucose und Best. der Methylpentosane 745.
 Schulze (E.), Nachw. des Rohrzuckers in Pflanzensamen 745.
 Ermen (W. F. A.), Unters. von Handelsstärke 745.
 Koydl (Th.), Clergetmethode 745.
 Collin (E.), Getrocknete Mehle 746.
 Low (W. H.), Nachw. von Formaldehyd in Milch 746.
 Bolland (A.), Guajaok. des Oxyhämoglobins 746.
 Schumm (O.), Benzidin als Reagens auf Blutfarbstoff 746.
 Buckmaster (G. A.) und Gardner (J. A.), Best. von Chloroform im Blute anästhesierter Tiere 747.
 Wright (C. H.), Temperatorkorrektur bei der Best. der D.D. aller Öle, Fette und Wachse 747.
 Mann (E. A.) und Kirton (T. N.), Analyse von Kognak 747.
 Guérin (G.), Best. der Gesamtsäure und der flüchtigen SS. in den gefärbten Weinen 747.
 Glimm (E.), Extraktbest. in der Gerste 748.
 Bennett (H. G.), Hauptpulver für Gerbstoffanalyse 748.
 Ross (R.) und Leather (J. P.), Bewertung von Ölen zur Gasbereitung 748.
 Lubenau (O.), Kaffeeanreicherungsverfahren zum Typhusnachweis 748.
 Möhlau (R.), Unterscheid. harter u. weicher Kammgarne 749.

Technische Chemie.

Plath (G.), Automatischer Drucktopf für Säurehebung 749.
 Hart (W. B.), Einfluß des phys. Zustandes und der chem. Zus. von Handelsblei auf dessen Widerstandsfähigkeit bei der Pfannenkonz. von Schwefelsäure 749.
 Bale (F.), Verarbeitung des Pfannensteins in Salzpflanzen 750.
 Hoffmann (R.), Metallhüttenwesen 750.
 Wedding (H.), Flußeisen 750.

Fallada (O.), Rübensamenknäule 750.
 Strohmeyer (F.) und Fallada (O.), Saftgewinnungsverfahren 750.
 Strohmeyer (F.), Saftreinigungungsverfahren 751.
 Classen (H.), Ausscheidungen in Dampfkesseln der Zuckerfabriken 751.
 Henneberg (W.) und Ellrodt (G.), Infektionsarten und Infektionsquellen in Kartoffelbrennereien 751.
 Gore (H. C.), Essig aus Kieffer-Birnen 751.
 Bornemann (G.), Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation 752.
 Hübner (J.), Färbeprozess 752.
 Lehmann (L.), Künstliche, organische Farbstoffe 753.
 Reverdin (F.), Neue Farbstoffe 753.
 Reid (W. F.), Verwertung von Kautschukabfällen 754.
 Jeancard (P.) u. Satté (C.), Riechstoffe 754.
 Raikow (P. N.), An O gebundener S in der Wolle 754.
 Pannerts (F.), Entfernung des Naphthalins aus dem Leuchtgas 754.
 Robertson (B.), Explosionskonstanten von Cordit und Corditgemischen 754.

Patente.

Hartenstein (H. L.), Darst. kalkfreien Calciumcarbids 754*.
 Böhm (C. R.) u. Leyden (H.), Überführung von H_2O_2 -Lsgg. in eine haltbare feste Form 755*.
 Wessels Graf de Frise (H. J.), Ozonisorator 755*.
 Meyer (Th.), Tangentialkammer für Schwefelsäurefabrikation 755*.
 Witt (O. N.), Überführung von Schwefel in schweflige Säure durch Verbrennen oder in Schwefelblumen durch Kondensation 756*.
 Winand (P.), Darst. von NO_2 durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konz. HNO_3 756*.
 Riedel (J. D.), Darst. von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen 756*.
 Tscherniac (J.), Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lsgg. 757*.
 Wedekind & Co. (R.), Darst. von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat 757*.
 Adrianse (J.), Destillationsapp. für Ammoniakwasser mit als Rührer ausgebildeten Einsaugglocken 757*.
 Schicht (G.), Krystallisiervorrichtung bes. zur Darst. von Krystallsoda und Glaubersalz 758*.
 Behrens (J.), Darst. von Alkalidicarbonaten durch Behandlung derentsprechenden wasserfreien Monocarbonate mit Kohlendioxyd etc. 758*.
 Meyer (Th.), Darst. von trockenem HCl aus Kochsalz 758*.
 Clemm (A.), Verarbeit. v. Bauxit u. Alkalisulfat auf Tonerde und Alkalisulfide 759*.
 Acker (Ch. E.), Darst. von Chlorverb. des Zinns 759*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von N-haltigen Derivv. der Formalddehydsulfoxylsäure 760*.
 Orłjaveczer Chemische Fabrik, J., H. und A. Müller, Verkohlung von Holzspänen, Holzsägemehl u. dgl. 760*.
 Bergmann (C.), Darst. von Trockenfüllungen für elektrische Sammler durch Mischen von Natronwasserglasleg. u. Schwefelsäure 761*.
 Norddeutsche Wollkammerei u. Kammgarnspinnerei, Darst. haltbarer, elektrisch leitender Öle und Fette 761*.
 Wolframlampen-Aktien-Gesellschaft, Darst. von aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle bestehenden Glühfäden für elektrische Glühlampen 761*.
 Konsortium für elektrochemische Industrie und Nernst (W.), Darst. von Glühkörpern aus einer Mischung von Wolframverb. und Leitern zweiter Klasse 761*.
 Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auer-gesellschaft), Darst. von metallischen Leuchtörpern für elektr. Glühlampen 762*.
 Gebr. Siemens & Co., Metalladerkohle 762*.
 Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auer-gesellschaft), Leuchtkörper für elektrische Glühlampen aus Osmium-Iridium 762*.
 Wolframlampen-Akt.-Ges., Darst. von aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle bestehenden Glühkörpern für elektrische Glühlampen 762*.
 — Darst. von mit metallischem Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle überzogenen Kohle- oder Metallfäden 762*.
 Heraeus (W. C.), Vakuum-Metallampfe 763*.
 Konsortium für elektrochemische Industrie, Glühkörper für vorzugsweise mit Wechselstrom gespeiste, im Vakuum oder in indifferenten Gasen brennende elektrische Lampen 763*.
 Kryptolgesellschaft, Elektrische Heizvorrichtung 763*.
 Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Darst. beisenfärbender o-Oxymonoozofarbstoffe 764*.
 Kalle & Co., Darst. von Monoazofarbstoffen der o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure 764*.
 Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Darst. von o-Oxy-monoozofarbstoffen 764*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Bröning, Darst. von o-Oxymonoozofarbstoffen 764*.
 — Darst. von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe 765*.
 — Darst. von Leukoxyanthrachinonen 765*.
 — Darst. von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe 766*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten 766*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von roten Küpenfarbstoffen 767*.
 — Darst. von Farbstoffen der Anthracenreihe 767*. 768*.
 Bibliographie 768.

Namenregister.

- Aberhalden, E. 707.
708. 714. 721.
Abegg, R. 666.
Acker, Ch. E. 759.
Adan, R. 789. 744.
Adriaanse, J. 757.
Alexander, J. 738.
Allard, E. 721.
Anilinfarben- und Ex-
trakt-Fabriken vorm.
J. B. Geigy 764.
Anschütz, R. 692.
Artini, E. 689.
Arzibachew, B. 698.
Auld, S. J. M. 711.
Badische Anilin- und
Soda-Fabrik 760.
767. 768.
Bale, F. 750.
Ball, J. H. 718.
Barillé, A. 722.
Bartelt, K. 699.
Baumhauer, H. 688.
Bechhold, H. 661.
Becker, C. Th. 716.
Behrens, J. 758.
Bennett, H. G. 748.
Benrath, A. 671.
Bergholz, R. 713.
Bergmann, C. 761.
Bevan, E. J. 723.
Bewad, J. 681.
Blanc, H. G. 685.
Bloch, B. 721.
Böhm, C. B. 755.
Boeria, G. 675. 706.
Bolland, A. 746.
Bornemann, G. 752.
Brauner, B. 660.
Brown, A. J. 709.
Browning, Ph. E. 741.
Buchtala, H. 709.
Buckmaster, G. A. 747.
Bünger, J. 728.
Burr, A. 718.
Campbell, F. H. 676.
Castoro, N. 710.
Cesaris, P. 722.
Chapman, A. Ch. 723.
740.
Charrier, G. 684.
Claassen, H. 751.
Clarke, F. W. 740.
Clemm, A. 759.
Cohnheim, O. 698.
Collin, E. 746.
Coppentrath, E. 725.
Cox, A. J. 740.
Darapaky, A. 690.
Deutsche Gasglühlicht-
Akt.-Ges. (Auerge-
sellschaft) 761. 762.
Doelts, F. O. 667.
Dorner, G. 715.
Dorsch, R. 726.
Drawe, P. 657.
Droste 719.
Drushel, W. A. 741.
Dumanski, A. 671.
Dunstan, W. R. 710.
Dyer, B. 723.
Eckhardt, F. 735.
Ehrenberg, P. 723.
Ellinger, A. 702.
Ellrodt, G. 751.
Enklaar, C. J. 679.
Erffe, H. 662.
Ermen, W. F. A. 745.
Fallada, O. 750.
Farbenfabriken vorm.
Friedr. Bayer & Co.
766.
Farbw. vorm. Meister
Lucius & Brüning
764. 765. 766.
Farsöe, V. 742.
Ferrier, P. 720.
Fichter, Fr. 667.
Fischer, E. 686. 707.
Flamand, C. 702.
Fleischer, J. 743.
Forbes, G. Sh. 672.
Francis, C. K. 657.
Frank, H. 743.
Fröhlich, J. 705.
Gabutti, E. 744.
Gardner, J. A. 747.
Gebr. Siemens & Co.
762.
Glimm, E. 748.
Göseling, W. 689.
Golding, J. 727.
Goldschmidt, G. 739.
Gore, H. C. 751.
Grignard, V. 681.
Grimsehl, E. 663.
Grossmann, H. 675.
742.
Guérin, G. 747.
Gulewitsch, Wl. 712.
Gutt, J. 685. 698.
Hämäläinen, Y. 708.
Hafner, B. 722.
Haga, H. 662.
Hahn, C. 693. 694.
Hahn, O. 672.
Hala, S. 726.
Hanfland, F. 657.
Harrison, E. F. 723.
Hart, Wm. B. 749.
Hartenstein, H. L. 754.
Hartley, W. N. 662.
Hasenbäumer, J. 725.
Hauser, O. 668.
Hedin, S. G. 715.
Heinze, B. 726.
Henneberg, W. 751.
Henrich, F. 735.
Henry, L. 663. 679.
680.
Henry, Th. A. 710.
Heraeus, W. C. 763.
Herzog, R. O. 661.
716.
Hess, E. 683.
v. Hirsch, R. 662.
Hobbs, W. H. 729.
Hoel, I. 738.
Hofbauer, V. 715.
Hoffmann, R. 750.
Hoffmann, W. 712.
Hofmann, K. B. 708.
Hübner, J. 752.
v. Humnicki 706.
Hutchinson, H. B. 727.
730.
Iguchi, R. 713.
Jeancard, P. 754.
Jentys, E. 687.
Jones, G. 673.
Junkers 735.
Kalle & Co. 764.
Kammann 737.
Kanitz, A. 697.
Karsten, B. J. 664.
Kasarnowski, H. 661.
v. Kasay, E. 735.
Kikkioji, T. 713.
Killiani, H. 686.
Kirtan, T. N. 747.
Klein, L. A. 728.
von Knafl-Lenz, E.
708.
König, J. 725.
Körbe, A. 660. 666.
Kollok, L. G. 743.
Konzortium f. elektro-
chem. Industrie 761.
763.
Korczyński, A. 700.
Korn 737.
Korschun, S. 717. 736.
737.
Korte 742.
Koydl, Th. 745.
Kraemer, G. 734.
Krauss, R. 703.
Krenner, J. 666. 729.
Krist, F. 722.
Krüger, W. 726.
Kryptolgesellschaft. 763.
Kunze, B. 739.
Kurnakow, N. 677.
Kuss, M. 717.
Law, H. D. 740.
Leather, J. P. 748.
Leconte, O. 716.
Léger, E. 711.
Lehmann, L. 753.
Leiser, H. 658.
von Lerch, F. 672.
Levin, M. 672.
Ley, H. 695.
Leyden, H. 755.
Liebermann, C. 703.
Limmer, Fr. 663.
Löffler, P. 686.
Low, W. H. 746.
Lubnan, O. 748.
Luther, R. 663.
Marchlewski, L. 700.
Marckwald, W. 671.
Mann, E. A. 747.
Matthes, O. 686.
Mayer, W. 745.
v. Mering 683.
Meyer, G. 672. 762.
Meyer, R. J. 741.
Meyer, St. 672.
Meyer, Th. 755. 758.
Michaelis, L. 714.
Möhlau, B. 749.
de Moenthal, H. 687.
Moer, L. 674.
Mostowitsch, Wl. 667.
Müller, F. 695.
Mulder, A. 696.
Nasini, R. 677.
Nawiasky, P. 736.
Nernst, W. 761.
Norddeutsche Woll-
kammerei & Kamm-
garndspinnerei 761.
Orljavaer Chemische
Fabrik, J. Heinrich
u. A. Müller 760.
Pannerts, F. 754.
Parrozzani, A. 710.
711.
Paschen, F. 661.
Patein, G. 711.
Pauly, H. 691.
Perman, E. Ph. 660.
Pflüger, E. 721.
Plath, G. 749.
Ponsio, G. 684.
Popp, M. 726.
Prandl, O. 659.
Pregl, F. 708.
Prell, L. 713.
Puchner 726.
Raikow, P. N. 754.
Rapp 717.
Rebenstorff, H. 657.
Redgrove, H. St. 677.
Reid, W. F. 754.
Reitter, H. 683.
Reverdin, F. 753.
Richards, Th. W. 672.
673.
Riedel, J. D. 756.
Riederer, H. S. 721.
Riegel 717.
Robertson, R. 754.
Roccati, A. 731.
Rohland 724.
Rona, P. 714. 721.
Rorive, F. 691.
Rosenheim, A. 675.
Rosa, R. 748.
Ruhemann, S. 686.
Sartorius, A. 723.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 9.

28. August.

Apparate.

C. K. Francis, *Ein Reagensglasständer aus einem Stück*. Vf. beschreibt einen *Reagensglasständer*, über den Näheres aus den Angaben und der Abbildung des Originals zu ersehen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 787–88. Mai.) ALEX.

Fritz Hanfland, *Vakuumschrank für Laboratorien*. Die Doppelwand des von H. HANFLAND in Berlin ganz aus Kupfer gefertigten Schrankes wird mit W. gefüllt. Auch kann Dampf aus einer Dampfleitung in den Heizmantel geleitet werden. Zur Erreichung einer Temperatur von über 100° dient ein automatischer Quecksilberdruckregulator. Der durch zwei Stahlbügel mit Kurbeln bewirkte Türverschluß hält absolut dicht. (Chem.-Ztg. 31. 642. 26/6. Berlin.) BLOCH.

Paul Drawe, *Ein neuer Laboratoriumstrockenapparat*. Die gebräuchlichen Trockenapparate haben den Fehler, daß die aus den zu trocknenden Substanzen ausgetriebenen Dämpfe nicht schnell genug entfernt werden, so daß sich um die Substanzen eine Dampfschicht bildet, die weitere Dampfmen gen nicht mehr aufzunehmen vermag. Auch ist die Erhitzung der Substanzen keine gleichmäßige, weil sie von einer die Wärme schlecht leitenden Luftschicht umgeben sind, u. ein einziger Brenner einen großen Kasten mit Fl. erhitzen soll. Allein die Einhüllung des App. in Dampf sichert eine gleichmäßige Verbreitung der Wärme, und zwar wirkt Wasserdampf am besten. Auch ist für viele leicht zersetzliche Stoffe die Trocknung in einem sauerstofffreien Gase erwünscht. Der neue App., der diese Anforderungen zu erfüllen bestimmt ist, enthält ein Kupferrohr zur Aufnahme der Schiffchen für die zu trocknenden Substanzen. Das Rohr liegt in einem Heizmantel, unter dem sich ein Gasrohr mit 8 Brennlöchern befindet. Der Heizmantel wird mit W. oder Toluol gefüllt. Das zum Heizen dienende Leuchtgas passiert zunächst einen CaCl_2 -Turm, durchstreicht dann das gut abgedichtete Kupferrohr, wobei es die Feuchtigkeit der Substanz mitnimmt, passiert dann abermals einen CaCl_2 -Turm und tritt erst dann in das Gasrohr ein. Dieselbe Gasmenge bewirkt demnach sowohl die Ventilation, als auch die Heizung des App. (Chem.-Ztg. 31. 655. 29/6.) BLOCH.

H. Rebenstorff, *Konstanter Gasentwickler* ist in Fig. 13 abgebildet. Er eignet sich zur Erzielung eines Gasstromes von beliebiger Stärke und nutzt den ganzen Säurevorrat aus. A ist eine Flasche mit abgesprengtem Boden, in die z. B. Zn oder Marmor gegeben wird, B ein hohes Batterieglas, in das die S. kommt, C ein Drahtnetz, das 2 cm tief in die Flasche eingesenkt mit Cu-Draht oder mittels groben Hadergewebes u. einem Bindfaden befestigt ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 175–76. Mai. Dresden.)

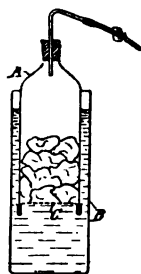


Fig. 13.

LEIMBACH.

H. Leiser, Die Konstanterhaltung des Flüssigkeitsstandes und ihre Anwendungen. Fünf neue Apparate. Das Konstanterhalten der Spiegelhöhe erreicht der Vf. durch ein einziges Rohr von bestimmter Form, während bisher stets 2 Röhren dazu nötig waren, was fast stets mit Unzweckmäßigkeiten verbunden war.

1. *Selbsttätige Filtriervorrichtung für die quantitative Analyse.* Den App. zeigt Fig. 14. Das einzige, kurze Abflußrohr ist von bedeutend größerem Durchmesser gewählt und hat seitlich ein Loch. Dadurch findet kein Hochsteigen des in der Filterflüssigkeit schwebenden Nd. mehr statt, und jedes Versagen und jede Betriebsunsicherheit ist ausgeschlossen, da durch die seitliche Öffnung dem Eindringen von Luft nur ein geringer Widerstand entgegengesetzt wird, und ein Ablaufen sicher erfolgt. Die notwendige bequeme Zugänglichkeit und leichte Abspülbarkeit jedes Teiles des App. führte den Vf. zur Konstruktion des *Hahnes* Fig. 15. Der Hals hat bei *B* einen Kragen, bei *W* einen Wulst; in *B* dreht sich ein abgeschliffener Stöpsel, der bei *E* eine Einbuchtung und bei *B* ein Loch hat. Er besteht oben aus Vollglas und geht unten in ein Rohr über. An diesem dient die wichtige

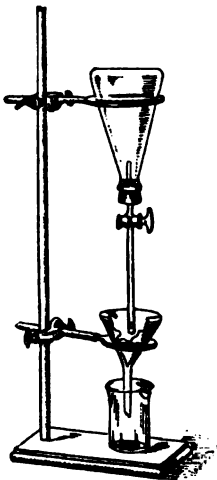


Fig. 14.

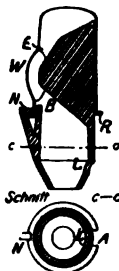


Fig. 15.

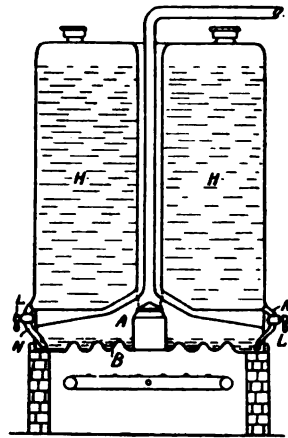


Fig. 16.

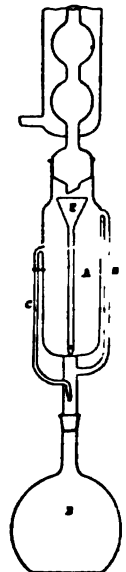


Fig. 17.

seitliche Öffnung *L* zur Konstanterhaltung des Flüssigkeitsstandes. Der Bügel *N*, der auf dem Kragen schleift, verhindert das Herunterfallen und erlaubt das Abnehmen des Stöpsels zum Abspülen. Durch seine Drehung wird der Ablauf geschlossen. — Zur Ausführung hängt man den App. (*Filtriertrichter*) in ein quantitatives kleines Filter, schließt den Ablauf durch Drehen des Bügels, spült die Analysesubstanz in den Trichter hinein, drückt den Gummistopfen sorgfältig ein, öffnet den Ausfluß durch Drehen des Bügels, überläßt die Anordnung über Nacht sich selbst, bis das gesamte Flüssigkeitsvolumen durch das Filter gegangen ist, und spült die einzelnen Teile ab. — Hat man in der Wärme zu filtrieren, so steckt man den App. in einen Heißwassertrichter.

2. *Apparat zum Auswaschen von Niederschlägen.* Der App. besteht aus einem großen Kolben, in welchem mit einem durchbohrten Kork eine Niveauglasröhre mit

Loch befestigt ist. Zweckmäßig bringt man dazwischen noch einen Quetschhahn an, um einen Abschluß herzustellen, solange der App. noch nicht richtig über dem Filter eingehängt ist.

3. *Wasserbad mit konstantem Wasserstand und Vorwärmung.* Die Konstruktion besteht aus einer oben mit Stopfen verschlossenen, tubulierten Flasche (als Vorratsgefäß); von ihr führt die Niveauröhre in ein gewöhnliches Wasserbad, dessen äußersten Ring man an einer Stelle ausbricht, und das man entweder auf demselben Stativ mit der Flasche oder einem Dreifuß davor, oder alles zusammen auf einem besonders konstruierten Gestell befestigen kann. Das aus der Flasche zulaufende W. ist bereits vorgewärmt.

4. *Sterilisierapparat mit konstantem Flüssigkeitsspiegel und Vorwärmung für den Schnellbetrieb.* Ein Dampfentwicklungsgefäß von $\frac{1}{2}$ l Inhalt ist so geformt, daß die Heizfläche an Größe gewinnt. Der entwickelte und überhitzte Dampf geht an den Seiten hoch und durchdringt von oben nach unten die in das eingelegte Desinfektionsgefäß gebrachten Gegenstände. Das Entwicklungsgefäß ist von einem Mantel umschlossen, von welchem ein Rohr dem Dampfentwickler (vorgewärmtes) W. zuführt unter gleichzeitiger Regelung des Wasserstandes mittels des Niveau-rohres. Der App. gestattet einen fast sofortigen Beginn der Sterilisation.

5. *Wasserdstillationsapparat.* Den App. zeigt Fig. 16. Das eigentliche Verdampfungsgefäß (A) ist sehr klein, die Heizfläche B groß; durch große Vorratsgefäße (H) ist mittels der neuen Röhre für Einstellung eines bestimmten Wasserstandes (N) dafür gesorgt, daß zu jeder Zeit genügender Ersatz vorhanden ist. Die Wasserdämpfe entweichen durch ein von heißen Flammgasen umspültes Rohr, das zu einer Kondensationsvorrichtung führt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 228—36. 1/5.; Ztschr. f. angew. Ch. 20. 999—1001. 14/6. 1185—86. 12/7. 1907. [14/12. 1906.])

BLOCH.

O. Prandi, *Ein neuer Apparat zur fortwährenden Extraktion von Lösungen.* Vf. empfiehlt folgenden auf dem Prinzip des Soxhlets beruhenden App. (vergl. Fig. 17.) Ein unten geschlossener Zylinder A steht mit dem Rückflußkühler in Verb., während unten an ihn ein weiteres Rohr angeschmolzen ist, das zum Extraktionskolben B führt. Dieser steht mit A durch Rohr C, das etwa bis zur Mitte von A, und durch das weitere Rohr D, das bis fast zur Spitze von A reicht, in Verb. Zylinder A trägt noch einen leicht beweglichen Trichter E, der unten kleine Öffnungen hat. Die Arbeitsweise ist wie beim gewöhnlichen Soxhletapp. Der App. wird in verschiedenen Größen von ZAMBELLI u. OMODEI in Turin geliefert. (Stas. sperim. agrar. ital. 39. 865—66. 1906. [20/12. 1904.] Alba. Chem. Lab. d. K. Schule für Weinbau u. Önologie.)

ROTH-Cöthen.

Neue Zentrifuge zum Nütrieren, Beizen und Imprägnieren von Faserstoffen. Die neue Zentrifuge der GEBR. HEINE in Viersen hat eine Lauftrommel mit doppelter Wandung. Die innere Wand der Trommel ist siebartig gelocht, die äußere ungelocht. Bei geringer Tourenzahl der Lauftrommel wird die in ihr hochsteigende Fl. durch feststehende Schaufeln und ein Rohr auf den Boden der Lauftrommel zurückgeführt. Von hier aus gelangt die Fl. durch das Schleudergut wieder nach oben, und der Vorgang wiederholt sich, so daß auf diese Weise eine vollständige Ausnutzung der wirksamen Stoffe u. eine gleichmäßige Beschaffenheit des Schleudergutes erreicht wird. Das Abschleudern am Ende des Prozesses geschieht durch Erhöhung der Tourenzahl und Abstellen der Schaufeln. Absperrorgane sind bei dieser Zentrifuge überflüssig. (Chem.-Ztg. 31. 641. 26/6.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Brauner, Über Atomgewichtsfragen. Der Vf. bespricht zunächst kurz historisch die Entwicklung der Atomgewichtsbestimmungen. Die genauesten neuerer Arbeiten, besonders von RICHARDS, haben gezeigt, daß die Werte von STAS nicht die Genauigkeit besitzen, die man ihnen lange Zeit zugeschrieben hatte. So ergab sich im besonderen, daß die Atomgewichte von N und Ag zu hoch angenommen worden sind. Trotzdem hat die internationale Kommission die neuesten Werte noch nicht in ihre Tabelle aufgenommen. Dieses Vorgehen ist zu tadeln, weil die internationale Tabelle nicht technischen, sondern rein wissenschaftlichen Zwecken dienen soll und daher der jetzt erreichbaren großen Genauigkeit Rechnung tragen muß. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 456—60. 19/7. [10/5*]. Vortr. Hauptvers. Dtsch. Bunsengesellsch. Hamburg-Prag.)
SACKUR.

Edgar Philip Perman, Chemische Reaktion zwischen Salzen in festem Zustande. Eine Mischung von *arseniger Säure* und *Cadmiumnitrat* erleidet eine vollständige Umsetzung, derart, daß Salpetersäure frei wird. Ähnliche Rkk. treten auch mit anderen Metallsalzen auf, zur quantitativen Unters. wurden Bleichlorid u. Mercurichlorid und Jodkalium ausgewählt. Ein Gemisch von $PbCl_2$ und KJ, das über konz. H_2SO_4 getrocknet war, zeigte im Dunkeln wie im Licht nach 10 Tagen eine Gelbfärbung, die allmählich tiefer wurde. Bei 100° trat diese Färbung schon am 3. Tage auf. Zum Eintritt der Rk. scheint bei den gewählten Versuchsbedingungen eine Menge von 0,1 mg Wasserdampf erforderlich zu sein. Auch bei Quecksilberchlorid-Jodkaliumgemischen ist der Eintritt der Rk. an die Ggw. von Feuchtigkeitsspuren geknüpft, doch geht die Rk. an diesem Stoffpaar *ceteris paribus* viel rascher vor sich als an dem $PbCl_2$ -KJ-Gemisch; dies ist wahrscheinlich durch die größere Flüchtigkeit des $HgCl_2$ bedingt. Erschütterung erleichtert die Umsetzung durch Schaffung immer neuer Oberflächen. Zur Unters. bei höheren Temperaturen diente ein Gemisch von Natriumcarbonat und Bariumsulfat, das nach längerem Stehen bei der Versuchstemperatur mit W. ausgesogen wurde. Schon oberhalb 300° konnte eine deutliche Rk. konstatiert werden. Wiederum wirkt die Ggw. von Feuchtigkeit, sowie eine Druckerhöhung reaktionsfördernd ein, desgl. die von Methylalkoholdampf, während Benzol- und Chloroformdampf die Umsetzung nicht einleiten. Es besteht also offenbar ebenso wie in Legg. ein Zusammenhang zwischen der Ionisierungsfähigkeit des Dampfes und der Reaktionsfähigkeit der festen Salze. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 310—19. 8/6. [23/5*].)
SACKUR.

A. Körbs, Über die abweichende Lösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystallflächen in Wasser. Zu den Vers. wurden gut krystallisierte, in W. L. vollkommen homogene Stoffe verwendet. Als beste Methode ergab sich schließlich das Eintauchen von Krystallplatten, an denen jedesmal gleich große Stücke der zu untersuchenden Flächen ohne Paraffinüberzug waren, mittels schaufelförmiger Halter in ein hohes Standglas. Die untersuchten Stoffe zerfallen in zwei Reihen, 1. in solche, bei denen alle Begrenzungselemente einer Aufl. in unterschiedl. Mutterlauge fast den gleichen Widerstand entgegensetzen: Steinsalz, Sylvin, Alaun, Seignettesalz und Kalisalpeter. Die aufgefundenen Differenzen betrugen hier stets nur wenige Prozente. Dahingegen wiesen 2. Kupfervitriol, Weinsäure und gelbes Blutlaugensalz eine mit dem Flächencharakter scharf wechselnde Lösbarkeit auf. Die Differenzen betrugen beim Kupfervitriol 37, bei der Weinsäure bis 76, beim gelben Blutlaugensalz bis 86%. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 433—50. 23/7. Leipzig.)
ETZOLD.

R. O. Herzog, Über die Diffusion der Kolloide. Vf. teilt die Ergebnisse der von **H. Kasarnowski** ausgeführten Verss. mit. Der Diffusionskoeffizient der untersuchten Kolloide stellt eine der Messung zugängliche physikalische Konstante dar; bisher konnte eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Stoffes und der Ggw. fremder Substanzen nicht festgestellt werden. Die erhaltenen Werte sprechen dafür, daß der osmotische Druck auch die treibende Kraft der Diffusion (**NERNST**) bei den untersuchten Kolloiden darstellt. Die bisher gemessenen Diffusionskoeffizienten sind von nicht sehr verschiedener Größe, speziell zwischen Pepsin und Lab zeigt sich kaum ein Unterschied. Als Apparate dienten Gefäße, nach dem Modell **OEHOLMS**, Zylinder, die gefüllt werden durch eine eingeschlossene, capillar fast bis zum Boden reichende Pipette, entleert durch eine Capillare, in welche der Boden ausgezogen ist. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgt nach der von **STEFAN** angegebenen Methode. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 1—2. Juli. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) **BRAHM.**

R. O. Herzog, Molekulargewicht und Teilchengröße der Kolloide. Als charakteristische Eigenschaft der kolloidalen Lsgg. wird angeführt, daß sie sehr geringen oder auch keinen nachweisbaren osmotischen Druck zeigen. An der Hand der bisherigen Hypothesen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Beziehung zwischen Mol.-Gew. und Teilchengröße eine noch völlig ungeklärte Frage der Kolloidchemie ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 2—3. Juli. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) **BRAHM.**

H. Bechhold, Die Gallertfiltration. Vf. beschreibt ein Verf. und einen App., der Gallerten als Filter für Kolloide benutzt. Als Gallerte wurde Eisessigkollodium, das durch Eintauchen in W. gelatinisiert war, und ferner Gelatine, die in Formaldehyd gehärtet war. Vf. glaubt, daß die neue Filtrationsmethode eine Scheidung nach der Teilchengröße gestattet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 3 bis 9. Juli.) **BRAHM.**

Wiechmann, Das „Delef“-Element. Das „Delef“-Element ist ein alkal. Element der **EDISON-LALANDE**-Type ($\text{CuO} - \text{NaOH} - \text{Zn}$). Das CuO ist nach einem Geheimverf. in feste, glasharte, aber feinporöse Platten gebracht, die sich nach der Reduktion an der Luft schnell wieder regenerieren. Die großen Zn -Elektroden haben nur kleine, aber zweckdienliche Lösungsflächen. Die Elemente sind hermetisch verschlossen, der praktische Zn -Verbrauch ist ca. 1,3 g pro Ampèrestunde, der NaOH -Verbrauch (infolge von B. von Zinkat) ca. 1,7 g. Das Element hat die Vorteile aller Primärelemente; es verträgt außerdem Überlastungen und Kurzschluß. Die Verwendungsmöglichkeiten werden aufgezählt. Das Element kann leicht transportiert und leicht erneuert werden, verträgt langes Stehen und entwickelt keine Gase. Es wird mit 60 und mit 1000 Ampèrestunden Kapazität hergestellt (6 M u. 56 M). Die Strom- und Spannungskurven für alle Belastungen werden angegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 69—74. Juli. Charlottenburg.) **W. A. ROTH-Greifswald.**

F. Paschen, Über Temperaturstrahlung. Der Vf. wendet sich gegen **FREDENHAGEN** (S. 572), der die Verss. des Vfs. über die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes (aus den Jahren 1893 und 1894) nicht als Beweis für eine Temperaturstrahlung ansehen kann. Die Temperaturdifferenzen in den Röhren des Vfs. waren geringfügig, eine chemische Rk. bei der tiefen Temperatur ausgeschlossen. Der Vf. hat dabei deutliche Emission nachgewiesen. **FREDENHAGEN**s Behauptungen können nur durch Verss. mit noch geringeren Temperaturdifferenzen bewiesen werden. (Physikal. Ztschr. 8. 487. 15/7. [17/6.]) **W. A. ROTH-Greifswald.**

H. Haga, Über die Polarisation der Röntgenstrahlen und der Sekundärstrahlen. Während sich die an einer Kohleplatte erzeugten Sekundärstrahlen bei der photographischen Unters. als polarisiert erwiesen, konnte an den primären Röntgenstrahlen im Gegensatz zu Ergebnissen von BARKLA (Trans. Roy. Soc. London 204. 907. 1205) keine Polarisation gefunden werden. Da aber beide Strahlensorten sonst ganz denselben Charakter zeigen, so sind auch die Primärstrahlen als Transversalschwingungen aufzufassen. (Ann. der Physik [4] 23. 439—44. 5/7. [1/5.] Groningen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

R. v. Hirsch, Versuche über den Zusammenhang zwischen Druck und Spannung bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen. Erzeugt man in einer evakuierten Röhre mit inneren Elektroden mittels einer Influenzmaschine Kathodenstrahlen, so ist bei reiner Gasfüllung: (Druck)¹ × Entladungspotential konstant, unabhängig von der Stromstärke. Der Wert der Konstanten steigt bei Zimmertemperatur um ca. 1,5% pro Grad und hängt in komplizierter Weise von den Dimensionen der Röhre, dem Elektrodenmaterial u. dem Füllgas ab. Für Gemische erhält man keine Konstanten. Man muß das Gas, z. B. den Wasserstoff, nach jeder Beobachtung erneuern. Bei der Entladung wächst der Druck, und der Endwert der Konstanten beträgt ca. 1/4 des für Wasserstoff gültigen Anfangswertes. Aber denselben Wert erhält man auch, wenn man mit Sauerstoff oder Luft gefüllt hatte. Es scheint sich ein neues elementares Gas mit dem Mol.-Gew. 4 oder einem Vielfachen von 4 zu bilden. (Physikal. Ztschr. 8. 461—63. 15/7. [4/4.]) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Erfle, Berechnung der Loschmidt'schen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel. Vf. zeigt im Anschluß an DRUDE, daß man aus den Konstanten der Dispersionsformel für Gase die LOSCHMIDT'sche Zahl, d. h. die Anzahl der Molekeln im cem, berechnen kann. Er findet für H₂, 3,78·10¹⁹, für N, 3,1·10¹⁹ u. für H₂O 4,0·10¹⁹, berechnet auf 0° u. 760 mm. PLANCK hatte aus den Konstanten seiner Strahlungsgleichung den nahe übereinstimmenden Wert 2,76·10¹⁹ berechnet. (Ann. der Physik [4] 23. 594—98. 5/7. [28/5.] München. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. N. Hartley, Über die Thermochemie der Flammenspektren bei hohen Temperaturen. Die meisten metallischen Elemente besitzen 2 Spektren, ein Linien- u. ein Bandenspektrum; das letztere tritt beim Erhitzen in Flammen auf. Zu ihrer Unters. wurden die Bandenspektren der verschiedensten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle photographiert; zur Erhitzung diente ein Bunsenbrenner, das Knallgasgebläse, eine Flamme von trockenem CO u. die Cyanflamme. Hervorzuheben ist, daß von Rubidium- und Cäsiumsalzen keine Bandenspektren erhalten wurden. Die Carbonate der Alkalien u. die Chloride der Erdalkalien geben in der CO-Flamme, in der kein W.-Dampf gebildet wird, und in der daher auch keine Hydrolyse eintreten kann, dieselben Spektren wie in der Bunsenflamme, die Oxyde, Carbonate, Nitrate der Erdalkalien geben jedoch unter diesen Umständen keine Spektren. In der Cyanflamme zeigen jedoch auch diese Oxyde ein schönes Spektrum. Es ergibt sich also der Schluß, daß das Auftreten von Spektren an die Zers. oder Reduktion von flüchtigen Verbb. geknüpft ist und nicht, wie früher häufig vermutet wurde, den Oxyden zukommt. Metalloxyde mit einer kleineren Bildungswärme als Zinkoxyd werden durch CO reduziert und geben daher auch in der CO-Flamme ein Spektrum. Sowohl in der Alkali- wie in der Erdalkaligruppe wächst die Leichtigkeit, mit der das Bandenspektrum auftritt, mit steigendem Atomgewicht. Ebenso wird nachgewiesen, daß die Zersetzlichkeit der Sulfate durch Hitze und Reduktion mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Die thermochemischen Daten lehren zwar,

daß die Erdalkalioxyde durch die Flammengase nicht oxydiert werden, doch kann man annehmen, daß sie durch die hohe Flammentemperatur in einen aktiven, reaktionsfähigen Zustand gebracht werden. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 242—61. 8/6. [22/3.*]) SACKUR.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Flüchtigkeit in verschiedenen Gruppen zusammengesetzter Körper.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 55—64. Juli. — C. 1906. II. 201.) LEIMBACH.

B. Luther, *Elektrochemische Aktivierungserscheinungen.* Chlorsäure wird durch Vanadinsalze zu Chlordioxyd reduziert; auf reines Bromkalium wirkt Chlorsäure nicht ein, doch tritt bei Ggw. von Vanadinsalzen momentan Braunfärbung des zugesetzten CCl_4 auf. Dieser Vorgang ist typisch für die sogenannten Aktivierungsvorgänge. Eine solche Aktivierung durch Vanadinsalze läßt sich auch leicht elektrochemisch darstellen. Die EMK. eines Elementes, Zinksulfat | Chlorsäure | Pt, sinkt rasch auf 0,6 Volt, da Chlorsäure ein sehr träges Oxydationsmittel ist, u. das Element als Zink | Wasserstoffelement funktioniert. Beim Zusatz von Vanadinsalz zur Chlorsäure steigt die EMK. stark an, wie durch das Ertönenlassen einer Klingel demonstriert wird. Dieselbe Steigerung der EMK. tritt ein, wenn man Vanadinsäure zusetzt u. diese elektrochemisch zu Vanadinsalz reduziert. Dies ist ein Fall von anomaler Polarisation. Man kann also gleichzeitig einen Stoff reduzierenden und oxydierenden Einflüssen aussetzen. Die Chlorsäure wird wahrscheinlich ebenso wie die Chromsäure stufenweise reduziert. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 437—39. 19/7. [10/5.*] Vortrag Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft zu Hamburg-Leipzig.) SACKUR.

E. Grimsehl, *Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers durch Ätherdämpfe* läßt sich leicht zeigen, indem man aus der Capillare des nebenstehend (Fig. 18) abgebildeten Gefäßes das W. soweit wie möglich ausfließen läßt u. dann unter die Mündung, wie abgebildet, ein Bechergläschen mit Ä. hält. Die Ätherdämpfe vermindern die Oberflächenspannung, und es fließt noch mehr W. aus der Capillare, bis das Niveau im weiten Gefäß fast in der Höhe der Ausflußmündung steht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 163—64. Mai. Hamburg.)

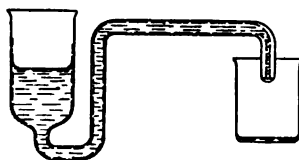


Fig. 18.

LEIMBACH.

Fr. Limmer, *Apparat zur Demonstration der Oxydation des gekochten Leinöls nach dem Walkonverfahren.* Der App. besteht aus einer Krystallisierschale mit darin umgekehrt aufgestelltem U-förmigen Glasrohr, über das ein Stück Nesselgewebe aufgespannt ist. Über dem Gewebe ist in horizontaler Lage ein abgesprengtes Reagensglas angebracht, das an der Unterseite mit feinen Löchern versehen ist. In das Reagensglas wird durch einen entsprechend gebogenen Trichter gekochtes Leinöl gefüllt. Dieses tropft durch die Hähne langsam auf das Gewebe u. wird von diesem aufgesaugt, wobei ein Teil oxydiert u. verharst. Der Rest sammelt sich in der Schale. Der App. ist 14 Tage vor der Vorführung, am besten auf schwach erwärmtem Sandbade, in Gang zu setzen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 399. 1/8. Freiberg. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Karl Tangl, *Über die Dielektrizitätskonstante der Luft bei hohem Druck.* BOLTZMANN hatte angenommen, daß sich bei Gasen die Dielektrizitätskonstante D derartig mit dem Druck ändert, daß $D - 1$ dem Druck proportional ist. Der Vf. hat zur weiteren Prüfung dieser Frage Vers. mit Luft bei Drucken bis zu 100 Atm. angestellt und sich der NERNSTschen Methode bedient. Da es sich aber nur um kleine Änderungen von D handelte, wurde durch eine entsprechende Abänderung diese Methode als Differentialmethode ausgearbeitet. Die Luft wurde mittels einer Kompressionspumpe in eine schmiedeeiserne Flasche komprimiert, in deren Innerem sich der isoliert eingeführte Kondensator befand. Die Resultate waren bei 19° die folgenden:

p (Atm.)	D	p (Atm.)	D
20.	$1,0108 \pm 0,0001$	80	$1,0439 \pm 0,0003$
40.	$1,0218 \pm 0,0002$	100	$1,0548 \pm 0,0003$
60.	$1,0330 \pm 0,0003$		

Es bestätigt sich also, daß $\frac{D-1}{p}$ konstant ist $= 5,5 \cdot 10^{-4}$; dasselbe folgt also auch angenähert für den Quotienten $\frac{D-1}{\sigma}$, wenn σ die D der Luft bedeutet. Dagegen zeigt die CLAUSIUS-MOSSOTTische Formel: $\frac{1}{\sigma} \frac{D-1}{D+2}$ eine schwache Abnahme mit wachsendem Druck. Vergleicht man die Werte für D mit den Brechungskoeffizienten für $\lambda = 0,546 \mu$, die MAGRI neuerdings bestimmt hat, so findet man, daß die D -Werte ein wenig kleiner sind als die μ^2 . (Ann. der Physik [4] 23. 559—74. 5/7. [10/5].) SACKUR.

Barta J. Karsten, *Über das gegenseitige Verhalten der Halogene, speziell der Systeme Chlor-Brom und Chlor-Jod.* Durch BALARD und BORNEMANN, sowie durch

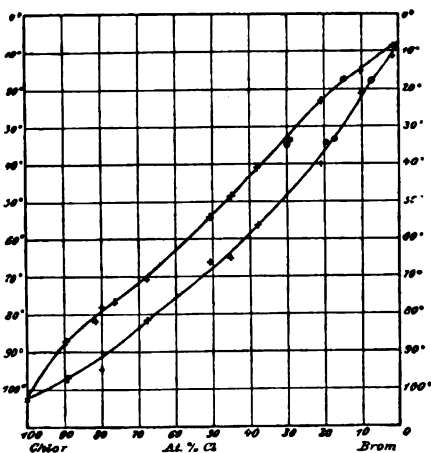


Fig. 19.

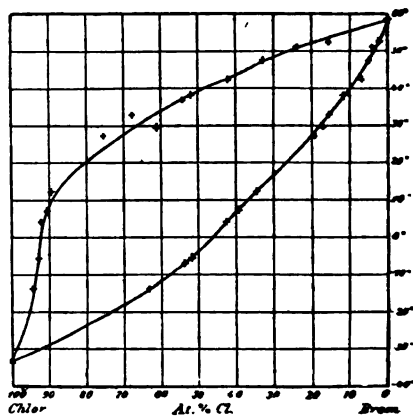


Fig. 20.

THOMAS und DUPUIS ist die Existenz einer festen Verb. BrCl oder BrCl_2 im festen Zustande behauptet worden. Vf. weist nach, daß die dafür geltend gemachten Gründe völlig unsulänglich sind.

1. Die Schmelzkurven des Systems Br und Cl. Diese wurden wie üblich aufgenommen und durch analytische Bestst. der festen Phase ergänzt. Die Schmelzkurve besteht aus zweien, deren oberer die Anfangserstarungs- und Endschmelzpunkte anliegen, und einer unteren, deren Punkte etwas weniger genau bestimmt sind. Es geht aus der Kurve Fig. 19 hervor, daß Cl und Br eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden, und daß keine Andeutung einer möglichen Verb. vorhanden ist.

2. Die Siedepunktskurven sind in Fig. 20 dargestellt. Die untere entspricht der Konzentration der Fl., die obere der des Dampfes.

3. Schlußfolgerungen. Aus beiden Versuchareihen geht hervor, daß eine Verb. weder im festen, noch fl., noch dampfförmigen Zustande zu erwarten ist.

Die Siedepunktskurven des Systems Cl und J hat Vf., soweit möglich, bei 740 mm bestimmt. STORTENBEKER (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 183; C. 1892. II. 700) hatte schon durch Analyse der Dämpfe bei 30 und 80° gefunden, daß nur ein kleiner Überschuß an Cl im Dampf vorhanden war. Die Gemische wurden durch Leiten von Cl über reines J hergestellt, und die Zus. durch jedesmaliges Wägen annähernd bestimmt. Zunächst wurden mit einer vereinfachten Versuchsanordnung die Kpp. bei 740 mm aufgenommen, dann zur Aufnahme der Dampfcurve übergegangen. Hierbei wurde in der Weise verfahren, daß bei einer bestimmten Temperatur vorgewärmte Luft durch die Fl. gesaugt u. der dabei mitgeführte Dampf analysiert wurde. Durch den Verlust an der Verb. JCl₂ treten auch jetzt noch erhebliche Konzentrationsänderungen ein. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 21 graphisch dargestellt. Das fl. Jod ist danach nicht nur bei 27°, sondern auch bei 100° und überdies im Dampfzustande nur sehr schwach dissoziiert. Das Auseinanderweichen der Kurven bei zunehmendem Überschuß an Cl und J ist die Folge des Unterschiedes zwischen Kpp. von JCl und J₂. JCl₂ dissoziiert völlig in JCl + Cl₂.

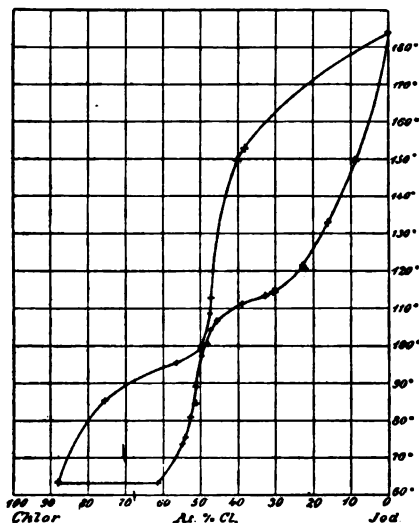


Fig. 21.

Übersicht der Verhältnisse aller Halogenpaare. Vf. stellt zunächst die Resultate MOISSANS, LEBEAUS, GORES, MAC IVORS, PRIDEAUX über das Verhalten des F zu den anderen Halogenen mit ausführlicher Literaturangabe zusammen und vereinigt die folgenden Daten.

Jod: F. 113,6–113,8°, Kp. 185,5°, D. 4,95, mit Br: JBr dunkel bis schwarz. F. 40–41°, Kp. +116°, Da. = Dampf größtenteils dissoziiert; D. 4,416. J₂ + Br₂ = JBr₂ + 1,2 cal. (BERTHELOT) — mit Cl: JCl dunkelrotbraun. F. 27,2°, Kp. 97,4°, Da. wenig dissoziiert. J₂ + Cl₂ = JCl₂ + 5,8 cal. (THOMSEN) — JCl₂ orange. F. 100° bei 16 Atm. Druck, sehr flüchtig, Da. völlig dissoziiert. D. 3,11. JCl₂ + Cl₂ = JCl₂ + 15 g cal.; J₂ + Cl₂ = JCl₂ + 21,5 cal. (BERTHELOT) — mit F: JF₃ farblos. F. 8°, Kp. 97°, Da. bei 400–500° dissoziiert, D. 3,5.

Brom: F. -7,3°, Kp. 58,7°, D. 3,187; mit Cl keine Verb. Br₂ + Cl₂ =

$\text{BrCl}_2 + 0,7 \text{ cal. (BERTHELOT)}$; mit F: BrF_3 farblos. F. 5° , Kp. $130\text{--}140^\circ$, Da. wahrscheinlich dissoziiert.

Chlor: gelb, F. 102° , Kp. $-33,6^\circ$, D_4^{20} 1,47, mit F keine Verb., keine Mischkrystalle, flüssig mischbar.

Fluor (farblos, flüssig blaßgelb): F. -223° , Kp. -187° .

Nur diejenigen Halogene können stabilere Verbb. eingehen, die sich im System der Elemente und in ihren Eigenschaften nicht sehr nahe stehen. Vf. verweist hier auf ABEGGS Theorie der polaren Elemente. Aus dem Verhalten von JBr- und BrCl-Gemengen scheint der Schluß gerechtfertigt, daß Cl und Br sich in ihren elementaren Eigenschaften näher stehen als Br und J. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 365—92. 4/5. 1907. [22/12. 1906.] Amsterdam. Univ.-Lab.) MEUSSER.

R. Abegg, *Zwei neue Potentiale $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_2$ und $\text{Au}' \rightarrow \text{Au-Metall}$* . Entladungspotentiale von sauerstoffhaltigen Anionen sind im allgemeinen nicht bekannt, da bei der Elektrolyse nur O' -Ionen entladen werden. Für NO_2' erwies sich das Problem lösbar, da dieses Anion ein Gleichgewicht:



gibt, das gegenüber nichtwässrigen Lösungsmitteln und gegen die Gasphase gemessen werden kann. Nach vorläufigen Vers. von NEUSTADT liegt das Gleichgewicht in CCl_4 -Lsg. bei 0,0794 n. J und 3,96 n. NO_2 . Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsprodd. von AgNO_2 und AgJ in W. und den Partialdrucken von J und NO_2 in dieser Lsg. ergab sich durch Rechnung das Normalpotential des NO_2' zu $+1,23$ Volt, während PICK (Dissertation Breslau 1906) übereinstimmend 1,1 Volt aus Wärmetönungen berechnet hatte.

CAMPBELL hat die Löslichkeit von Au_2O in kons. HNO_3 u. das Potential von Au-Metall in diesen Lsgg. bestimmt. Die Löslichkeit betrug z. B. in 11,66 n. HNO_3 0,000086 Mol. Au im l, das Löslichkeitsprod. $[\text{Au}'] \cdot [\text{OH}'] = 0,7 \cdot 10^{-19}$. Das Normalpotential wurde unter Annahme vollständiger Dissoziation zu 1,46 Volt gefunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 440. 19/7. [10/5.*] Vortr. Hauptvers. Dtsch. Bunsengesellsch. Hamburg-Breslau.) SACKUR.

J. Krenner, *Die Krystallform und optischen Eigenschaften des Schullerschen Arsensulfides. Über den Dimorphism der Solfatara in den phlegäischen Feldern*. Das von SCHULLER (Math. und naturw. Berichte aus Ungarn 13. 74; Ztschr. f. Krystallogr. 27. 97) durch Sublimation im Vakuum erhaltene As_2S_3 (24,24 S, 76,76 As) scheint zwei Modifikationen zu besitzen, bildet im Vakuum Tafeln, aus CS_2 aber Sälchen von rhombischer Symmetrie (0,58787:1:0,88258). Dieselben sind spröde, leicht zerdrückbar, haben D^{19} 2,6, positive, mäßig starke Doppelbrechung u. kaum bemerkbaren Dichroismus. Interessant ist, daß SCACCHI unter den Mineralien der Solfatara eins beschrieb, das in zwei aufeinander nicht beziehbaren Formen dort auftritt (prismatisch und pyramidal), die Formel As_2S_3 erhielt und *Dimorphin* genannt wurde. Später wurde von KENNGOTT dieses Dimorphin als Auripigment angesprochen u. verschwand infolgedessen aus der Literatur, jetzt stellt sich heraus, daß jenes Mineral und das künstliche Sulfid sowohl krystallographisch wie chemisch vollständig übereinstimmen, und daß infolgedessen der Dimorphin den ihm gebührenden Platz als wohl charakterisiertes und umschriebenes Mineral zu erhalten hat. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 476—84. 23/7. Budapest.) ERTZOLD.

A. Körbs, *Beobachtungen über Variation der Krystalltracht des Natriumchlorids*. Bekannt ist, daß Harnstoffzusatz statt der Würfel Oktaeder von Kochsalz entstehen läßt. Vf. fand in Formamid und Essigsäure Stoffe, welche in gleicher Richtung,

aber wesentlich energischer wirken. Schwächer, aber deutlich wirksam waren Acetate, namentlich Ammoniumacetat. Sehr auffällig ist, daß ein Zusatz von Glykokoll (Aminoessigsäure) Kombinationen von mehreren Pyramidenwürfeln entstehen ließ, u. daß es möglich war, diesen Einfluß z. B. mit dem des Formamids zu kombinieren. Pyridin wirkte ähnlich wie A. nicht besonders stark, aber doch so, daß schöne Kubooktaeder entstanden. Der Vollständigkeit wegen sei noch auf den bereits vorher konstatierten Einfluß von Chrom- und Cadmiumchlorid, sowie der Mischung von Calciumchlorid mit Magnesiumsulfat hingewiesen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 451 bis 460. 23/7. Leipzig.) ETZOLD.

F. O. Doeltz und Wl. Mostowitsch, *Versuche über das Verhalten des Schwerspathes bei höheren Temperaturen.* Kahlbaumsches BaSO_4 war beim Erhitzen auf 1404° im Marquartschiffchen mit der Schiffchenmasse zu grünlichblauer Glasur geschmolzen. Körnchen von BaSO_4 waren bei 1453° auf Pt-Blech zu einer weißen Emaille geschmolzen. — BaSO_4 aus BaCl_2 u. H_2SO_4 wurden bei 1000° zu beständigem Gewicht gebracht, beim Glühen bei 1200° nahm es nicht, beim Glühen bei 1300° ständig wiederholt um $0,5\text{--}0,4$ mg ab. Bei $1400\text{--}1450^\circ$ ließ es sich auf Pt-Unterlage einschmelzen. — BaSO_4 aus Ba(OH)_2 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zeigte bei 1450 , 1500 , 1550° dauernd ca. $0,5\text{--}1,0$ mg Gewichtsabnahme u. lieferte einen weißen Beschlag auf den Rändern des Platinschiffchens. Bei $1550\text{--}1582^\circ$ verflüchtigte sich die Substanz in 30 Min. fast völlig. Eine zweite Menge färbte sich bei 1567° in 5 Min. dunkel und backte zusammen. Bei 1578° war die Substanz in 1 Min. dunkel geworden u. zusammengebackt. In 10 Min. bei 1580° war die Substanz geschmolzen und hatte 9% ihres Gewichtes verloren. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 146–48. 28/5. [17/4.] Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmännisches Lab.) MEUSSER.

Fr. Fichter, *Über Aluminiumnitrid.* Zur Herst. eines möglichst nitridreichen Gemisches verbrannte Vf. ein Gemenge von Aluminiumbronze und Ruß (1,5 g auf 32 g; zur Auflockerung) durch Erhitzen mit Gebläse an der Luft; die Rk. geht nach Beginn von selbst zu Ende. Um reines Aluminiumnitrid zu erhalten, muß O_2 ausgeschlossen werden. Vf. erhitzte entfettete und getrocknete Aluminiumbronze im Nickelrohr im Heraeusofen im N_2 -Strom. Bei $720\text{--}740^\circ$ setzt eine lebhafte Rk. ein, doch beginnt die Rk. schon unter dem F. des Al, da das Metallpulver (infolge Umhüllung mit Nitrid) nicht zusammenschmilzt. Um alles Al an N zu binden, muß die Operation nach Pulvern der M. wiederholt werden. Da die Aluminiumbronze nicht frei von Si und Fe war, war auch das Nitrid noch nicht vollkommen rein. Bläulichgranes Pulver ohne Zeichen von Krystallisation. Reagiert langsam mit dem Wasserdampf der Luft [zur vollständigen Umsetzung zu NH_3 und Al(OH)_3 ist Erhitzen mit W. auf höhere Temperatur (mehrstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 135° zersetzte nur etwa $\frac{1}{10}$) erforderlich], rasch und glatt beim Kochen mit Alkalilsg., stürmisch beim Schmelzen mit KOH. Beim Erhitzen in O_2 wandelt es sich unter Erglühen quantitativ in Oxyd (in Luft langsam und unvollständig) um, doch gelang die Best. der Bildungswärme durch Verbrennen im O_2 in der calorimetrischen Bombe nicht, da stets ein Teil (auch beim Verdünnen mit Benzoesäure oder Kohle) unverbrannt blieb; höchste beobachtete Verbrennungswärme 4167 cal. pro g.

Nach Vf. erfolgt die N_2 -Bindung (DRP. 181991 u. 181992; C. 1907. I. 1520) an aluminiumcarbidreiche Prodd., wie man sie beim Erhitzen von Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen erhält, durch Nitridbildung aus vorhandenem freien Al. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 322–27. 9/7. [31/5.] Basel. Univ.-Lab. I.) GROSCHUFF.

E. Wedekind, *Zirkoncarbide aus natürlicher Zirkonerde.* Der Vf. bediente sich

des natürlichen Zirkonoxys (Chem.-Ztg. 30. 938) in äußerst fein gemahlenem Zustande, das viel wohlfeiler ist, als das künstliche, reine Zirkondioxyd. Während MOISSAN durch Mischen des wasserfreien Oxyds mit Zuckerkohle u. etwas Öl und Erhitzen im elektrischen Ofen bei 1000 Amp. nur an den heißesten Stellen geschmolzene Stückchen erhielt, gelang dem Vf. die Reduktion des natürlichen Oxyds mit reiner Kohle bei längerer Einw. mit 600 Amp. Es entstanden geschmolzene oder gesinterte metallisch aussehende MM., die alle Eigenschaften des Zirkoncarbids ZrC (große Beständigkeit an der Luft, sowie gegen W. und HCl , Unbeständigkeit gegen w. konz. HNO_3 , H_2SO_4 und Königswasser) aufwiesen. Zur Analyse wurden gut geschmolzene Stücke in einem Gemisch von HF u. HNO_3 gel. und im Filtrat Zr als ZrO_2 bestimmt. Die Best. des C erfolgte durch Oxydation des Carbids im O -Strom und Absorption der gebildeten CO_2 im Kaliapp. Der Vf. fand Zr 88,67 (ber. für ZrC 88,3), C 10,74 und 11,1 (ber. für ZrC 11,7). Das ZrC ist ein vortrefflicher Leiter des elektrischen Stromes. Kompakte Stücke können daher auch als Elektroden benutzt werden. Beim Erhitzen von ZrC im N -Strom auf Rotglut entsteht keine CN -Verb., sondern Zirkoniumnitrid. Mit S. J. LEWIS gelang dem Vf. die Reduktion der Zirkonerde mittels der KÜHNESchen Modifikation des GOLDSCHMIDT'schen Verf. (Chem.-Ztg. 31. 654—55. 29/6. Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

O. Hauser, *Sulfate der Zirkonerde*. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 185; C. 1905. II. 101.) III. Über die Löslichkeit von Zirkonsulfat in Schwefelsäure-Wassergemischen und die Existenzbedingungen von saurem Zirkonsulfat. Vf. stellte die Isothermen bei $39,5^\circ$ und teilweise bei 22° fest. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist sehr gering. Die Löslichkeit von *Zirkonsulfattetrahydrat*, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (in reinem W. 19,5%, ZrO_2 und 25,46%, SO_3 bei $39,5^\circ$), nimmt mit zunehmender H_2SO_4 -Konzentration zunächst rasch ab und steigt dann nach Durchlaufen eines flachen Minimums (0,31% ZrO_2 und 42,0% SO_3 ; 0,15% ZrO_2 und 56,7% SO_3) plötzlich wieder an. Bei 61,4% SO_3 und 4,40% ZrO_2 ($39,5^\circ$) erfolgt die Umwandlung des neutralen Salzes in *saures Zirkonsulfat-trihydrat*, $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (monokline Nadeln oder Prismen, oft $1\frac{1}{2}$ cm lang; D^{20} 2,020). Da diese Umwandlung zu langsam erfolgt, wurde bei den weiteren Vers. der Bodenkörper durch Ausfällen dargestellt (die Krystallisation des sauren Trihydrats erforderte bei 61,4—64% SO_3 ca. 10—12 Tage, bei 64—70% 12 Stdn.; zur Feststellung der Gleichgewichte wurden je 8—30 Tage verwandt). Die Isotherme konnte so bis 0,96% ZrO_2 und 68,4% SO_3 verfolgt werden; darüber hinaus ist die Krystallisationsgeschwindigkeit zu gering, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Zur Darst. des $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ löst man 20 g $Zr(SO_4)_2$ behutsam in W., fügt zur klaren Lsg. sofort 100 ccm H_2SO_4 (1,84) und läßt 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gegen Feuchtigkeit geschützt stehen (verfließt sofort an der Luft und wandelt sich nach wenigen Minuten in feste Krusten neutralen Salzes um; beim vorsichtigen Erhitzen zur Entfernung des Krystallwassers geht auch H_2SO_4 fort; wird durch konz. HNO_3 nur sehr langsam zers., so daß man die Krystalle unbedenklich damit von anhängender H_2SO_4 befreien kann). Durch Einw. konz. H_2SO_4 (1,84) auf saures Trihydrat entsteht das ebenfalls sehr hygroskopische *saure Zirkonsulfatmonohydrat*, $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ (D ca. 2,05).

IV. Über das Verhalten konzentrierter Zirkonsulfatlösungen beim Kochen und die Existenzbedingungen des zweiten basischen Salzes $2ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$. Gegenüber den in Abschnitt II. geschilderten Verhältnissen mußte die Angabe ROSES (ROSE-FINKENER, Handbuch, I., S. 400), daß stark verd. $Zr(SO_4)_2$ -Lsgg. beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Zirkonhydroxyd zers. werden, auffallen. Vf. fand, daß solche Lsgg. bei längerem Kochen sich in der Tat schwach trübten. Weiter fand Vf., daß bei konz. Lsgg. der Kp. während

des Kochens langsam (von 112 auf 103°) fällt. Es scheidet sich schließlich ein bisher unbekanntes krystallisiertes *basisches Zirkonsulfat*, $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ab; der Kp. blieb dann konstant, und die überstehende Lsg. enthielt 12,8% ZrO_2 und 19,2% SO_3 . Bei mäßig kons. Lsgg. scheidet sich dieses Salz nicht ab. D¹⁰. 2,834; in W. etwas l. mit schwach saurer Rk. (Geschmack des festen Salzes neutral); erst nach sehr langem Stehen mit W. tritt allmählich B. von $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ auf; ll. in SS.; NH_3 und fixe Alkalien verwandeln das feste Salz nur unvollständig in Hydrat; Erhitzen auf 300° in trockenem Luftstrom gibt leicht $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$.

V. Über die Einwirkung von Zirkonhydroxyd auf Zirkonsulfatlösungen und das angebliche Salz $\text{ZrO} \cdot \text{SO}_3$. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die relative aufgenommene Menge ZrO_2 in $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ -Lsgg. in erster Linie abhängig von dem Zustand des angewandten Zirkonhydroxyds. In der Kälte frisch gefälltes, feuchtes Hydroxyd wird in größerer Menge als getrocknetes, staubförmiges aufgenommen. Bei 60° eingetrocknete Lsgg. lieferten stets Gallerten. Durch kons. Lsgg. von Elektrolyten (Na_2SO_4 , NaCl , Ammoniumsulfat) wurde die Zirkonerde wieder als Hydrogel gefällt unter Mitreißen eines Teiles der in der Lsg. vorhandenen Salze. Die Lsgg. sind stets trübe und opalisierend. Man hat es daher mit kolloidalen Lsgg. von Zirkonhydroxyd in Sulfatlsgg. und nicht mit solchen eines Salzes ZrOSO_4 zu tun. Dies ergibt sich auch daraus, daß nicht dieselben Endgleichgewichte erhalten werden, wie nach Abschnitt II. erwartet werden sollte. Die Lsgg. enthielten stets weit mehr ZrO_2 ; da das kolloidale Hydroxyd von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen wird, nimmt es nicht an der Zersetzungsk. teil. RUEBS (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 456; C. 1905. II. 1156) Annahme, daß das übereschüssige Hydroxyd nicht als solches, sondern als kolloidale Zirkonschwefel-säure von bestimmter stöchiometrischer Zus. gel. sei, ist nicht nötig; die ausflockende Wrkg. gewisser Ionen (z. B. Oxalationen) kann durch andere (SO_4 -Ionen) verhindert werden, und der Gehalt des mit HCl erhaltenen Gels an H_2SO_4 erklärt sich aus der großen Neigung des Zirkonhydroxydhydrogels, Absorptionsverbb. zu bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 196—212. 17/6. [14/4.] Charlottenburg. Techn. Hochsch. Anorg. Lab.) GROSCHUFF.

Eugen Spitalaky, *Über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wässriger Lösung.* (Cf. Ztschr. f. anorg. Chem. 53. 184; C. 1907. I. 1308.) Die von ABEGG u. COX (Ztschr. f. physik. Ch. 48. 725; C. 1904. II. 503) gezogenen Schlüsse über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wss. Lsg. sind unhaltbar, da sie auf der Voraussetzung beruhen, daß bei gegebener Temperatur die CrO_3 -Gleichgewichtskonzentration immer konstant bleibt, eine reine Lsg. von gleichem CrO_3 -Gehalt aber H^+ -Ionen enthält. Vf. untersuchte den Zustand derselben durch Messung der H^+ -Konzentration in verschiedenen kons. Lsgg. von CrO_3 , Chromaten und ihren Gemischen bei 25° (ohne Zusatz von A.) nach der Methode der Diazoessigesterkatalyse von BREDIG u. FRAENKEL (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 525; C. 1905. II. 805). Die Verss. konnten ebenso gut wie im Pt-Kölbchen auch in paraffinierten Glasgefäßen ausgeführt werden; im letzteren ging die freiwillige Zers. des Esters mit „Leitfähigkeitswasser“ nur wenig langsamer, mit verd. Säurelsgg. etwas besser vor. Wegen der beschränkten Löslichkeit des Diazoessigesters in W. muß man die Katalysatorlsg. (1—2 ccm) im Fallröhrchen in die Diazoessigesterlsgg. (20—30 ccm) einfallen lassen (nicht umgekehrt). Die Reduktion der CrO_3 durch den bei der Zers. entstehenden Glykolsäureester tritt unter den vom Vf. eingehaltenen Bedingungen so langsam ein, daß sie erst merklich wird, wenn die Hauptk. und die katalytische Messung bereits vorüber sind. Für die Berechnung der H^+ -Ionenkonzentration (CH^-) wurde nach Veras. von FRAENKEL und vom Vf. der Koeffizient k_a in der Gleichung: $\text{CH}^- = k \cdot k_a$ (k Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung

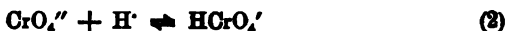
in wss. Leg.) gleich 38,5 gesetzt. Die Messungen sind im Original in zahlreichen Tabellen zusammengestellt.

Für verd. Legg. ergibt sich folgendes: Freie CrO_4 ist in Übereinstimmung mit OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 78; C. 88. 440) praktisch vollständig in Form von starker, zweibasischer Dichromsäure, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, vorhanden, welche bei einer Verdünnung von 500 l praktisch vollständig in 3 Ionen (2H^+ u. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) dissoziiert ist. Eine weitergehende Dissoziation (wie nach ABEGG u. COX zu erwarten), ist selbst bei einer weiteren ca. 15fachen Verdünnung nicht bemerkbar. Der H^+ -Iongehalt wird durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Zusatz nicht geändert, durch K_2CrO_4 -Zusatz stark erniedrigt, und zwar verbraucht das zugesetzte K_2CrO_4 eine ihm äquivalente H^+ -Ionenmenge. Verd. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Legg. enthalten daher praktisch das neutrale Salz der Dichromsäure, und K_2CrO_4 verhält sich gegenüber CrO_4 in wss. Leg. wie Alkali, indem das CrO_4^{--} -Ion unter Neutralisation von H^+ -Ionen praktisch vollständig in das $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -Ion übergeht. In verd. Legg. mit CrO_4 -Überschuß existiert weder CrO_4 -Anhydrid noch Monochromsäure, H_2CrO_4 .

Komplizierter sind die Verhältnisse in konzentrierteren Legg. Reine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Legg. zeigen einen, wenn auch kleinen Gehalt an H^+ -Ionen: eine Leg. von 0,1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im l enthält 0,00028 Mol. H^+ -Ion, entsprechend einer Spaltung von 0,13% Cr_2O_7 (bei 0,017 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im l 0,28%). Diese Spaltung vollzieht sich hauptsächlich nach der Rk.:



Wie im Original eingehend auseinandergesetzt wird, finden nebenbei noch andere Rkk., und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach:

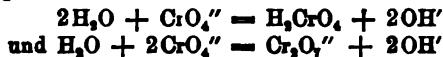


sowie in konzentrierteren Legg. in sehr geringer Menge:



statt; die B., besw. Spaltung von Polychromaten (z. B. $\text{Cr}_2\text{O}_{10}^{--}$) und die B. von CrO_4 -Anhydrid sind dabei praktisch nicht anzunehmen. Bei Verdünnungen, wo praktisch nur die Rkk. (1) und (2a) nebeneinander stattfinden, sind ihre Gleichgewichtskonstanten $k_1 = \frac{(\text{CrO}_4^{--})^2(\text{H}^+)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{--})}$ u. $k_2 = \frac{(\text{CrO}_4^{--})(\text{H}^+)}{(\text{HCrO}_4')}$ ungefähr $k_1 = 5,1 \cdot 10^{-13}$ und $k_2 = 2,7 \cdot 10^{-7}$. Die H^+ -Ionenkonzentration der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Legg. ändert sich mit der Verdünnung schneller, als es die Hydrolyse allein verlangt (ändert sich bei 5facher Verdünnung auf das 3fache). Bei Zusatz kleiner Mengen K_2CrO_4 zu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Legg. geht das H^+ -Ion mit dem CrO_4^{--} -Ion nach (1) in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, nebenher zum Teil auch nach (2) in HCrO_4' -Ion über.

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich auch vorhersehen, daß in reinem K_2CrO_4 -Legg. die Vorgänge:



sich abspielen werden; diese Rkk. machen die Legg. alkalisch.

Zum Schluß werden auf Grund der Resultate des Vf. die wichtigsten Literaturangaben über die Chromsäure und Chromate in wss. Legg. diskutiert. Über die Änderung des Absorptionsverhältnisses beim Verdünnen gehen die Angaben verschiedener Forscher auseinander, wahrscheinlich infolge Nichtberücksichtigung der CO_2 im W.; da die Dissoziationskonstante der CO_2 viel größer ist als die der Rk. (1), wird die Anwesenheit der CO_2 die Umwandlung von K_2CrO_4 in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ befördern. Die von COX (Ztschr. f. anorg. Ch. 40. 146; 50. 226; C. 1904. II. 407; 1906. II. 1169) festgestellten Bedingungen für die Darst. verschiedener chromsaurer und an-

derer (wl.) hydrolysierbarer Salze werden theoretisch dahin erweitert, daß ein jedes solches Salz einen bestimmten minimalen Wert des Prod. („hydrolytisches Beständigkeitsprodukt“):

$$(\text{„Säureion“})^m (\text{H}^+)^n = L = (\text{„Anhydrid“})^p \cdot k_{\text{konst.}}$$

für seine Beständigkeit als Bodenkörper verlangt, wo „Anhydrid“ die in diesem Fall konstante Konzentration des sich von dem Salze abspaltenden, als solches meistens kaum nachweisbaren Säureanhydrids ist, da es unter Aufnahme von W. in Säureion u. H⁺-Ion mit einer meist sehr großen Gleichgewichtskonstante k übergeht. L ist für das betreffende Salz immer (auch in Ggw. fremder SS. bezw. Basen) charakteristisch. Ähnliches gilt, wenn $L = (\text{„Kation“})^m (\text{OH}^+)^n$ ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 265 bis 314. 9/7. [15/5.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)
GROSCHUFF.

A. Dumanaki, Ultramikroskopische Untersuchungen des Eisenhydroxydhydrosols. Vf. macht Mitteilungen über die Größe der nach der von ihm aufgestellten Hypothese in der kolloidalen Lsg. des Eisenhydroxyds enthaltenen, feinen, außerordentlich kleinen Hüllen. Hierzu wurde die ultramikroskopische Methode von COTTON angewendet und ein MARTENSSches Mikroskop mit Bogenlampe. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. 2. 10–12. Juli.)
BRAHM.

Alfred Benrath, Über den Farbenwechsel von Kobalt- und Kupferchlorid in Lösung. Nur Chloride, welche den Farbumschlag verhindern, bilden mit CoCl_2 , bezw. CuCl_2 komplexe Salze die mit osmotischen Methoden nachweisbar sind, denn nur in diesem Falle ist die Siedepunkterhöhung durch Zusatz des Chlorides zur Lsg. von CoCl_2 (bei Zusatz von HgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , SnCl_2), bezw. von CuCl_2 (CdCl_2 , NaCl , HCl) kleiner als die nach dem DALTONschen Gesetz berechnete. Sonst ist sie gleich oder größer (bei Zusatz von BaCl_2 , CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , HCl zu CoCl_2 -Lsgg., bezw. von HgCl_2 zu CuCl_2 -Lsgg.), u. der Farbumschlag beruht auf der B. niederer Hydrate, sowohl in reinem W. als auch in Ggw. von Chloriden (cf. LEWIS, Ztschr. f. physik. Ch. 56. 223; C. 1906. II. 656), nicht auf Komplexbildung (cf. DONNAN, Ztschr. f. physik. Ch. 53. 315; C. 1905. II. 1404). Aus Best. der Gefrierpunkterniedrigung u. Siedepunkterhöhung von CoCl_2 -Lsgg. ergibt sich ein nur wenige %, betragender Rückgang der Dissoziation beim Erhitzen u. ein Fortschreiten derselben beim Vergrößern der Konzentration. Ferner steigert sich die Temperatur der Blaufärbung sowohl in reinem, wie in den chloridhaltigen CoCl_2 -Lsgg. proportional dem Wasserszusatz (bei HCl geringer). Da die Konzentration der Cl-Ionen in diesen Lsgg. nicht dieselbe ist, so kann die Blaufärbung nicht durch die Wrkg. der Ionen hervorgerufen werden. Die WERNERSche Theorie kann erst berücksichtigt werden, wenn der Hydratationsgrad der Salze in Lsg. bekannt ist.

Nach HARTLEY [Trans. Chem. Soc. 83. 401 (1903)] beruht die Blaufärbung alkoh. CoCl_2 -Lsgg. auf B. von Alkoholaten, die durch W. sers. werden. Vf. stellte ein blaues Methylalkoholat, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, aus wasserfreiem CoCl_2 u. CH_3OH dar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 328–32. 9/7. [14/6.] Königsberg. Chem. Inst. d. Univ.)
GROSCHUFF.

A. Voller, Radioaktivität. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 369–72. 5/7. [10/5.]* Hamburg. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellschaft. in Hamburg.)
SACKUR.

W. Marekwald, Das chemische Verhalten der radioaktiven Substanzen. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 372–74. 5/7. [10/5.]* Berlin. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellschaft. in Hamburg.)
SACKUR.

G. Meyer, *Die Entwicklung von Helium aus radioaktiven Substanzen*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 375—77. 5/7. [10/5.*] Freiburg i. Br. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

F. von Lerch, *Die Natur der radioaktiven Strahlung*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 377—83. 5/7. [10/5.*] Wien. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

Otto Hahn, *Die Atomzerfallshypothese*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Forschung. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 383—88. 5/7. [10/5.*] Berlin. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

M. Levin, *Einige Folgerungen aus der Hypothese des Atomzerfalles*. Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 390—93. 5/7. [10/5.*] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. d. Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

Stefan Meyer u. Egon v. Schweidler, *Einige Versuche mit β -Strahlen von Radium E*. Bemerkung zu der Publikation von H. W. SCHMIDT (S. 441). Die Vff. hatten zwei Arten Ra E, Ra E₁ u. Ra E₂, angenommen, während SCHMIDT eine Beimengung von Ra D annimmt, um die zu hohe HC (6,5 statt 4,8 Tage) zu erklären. Bei der Arbeitsmethode der Vff. war der Einfluß von Beimengungen mit konstanter Strahlung ausgeschlossen. RUTHERFORD erhielt aus dem Anstieg der β Aktivität die HC 6 Tage, aus dem Abfall (nach dem Glühen 4,5 Tage). Die Annahme von zwei sukzessiven Prodd. Ra E₁ u. Ra E₂ macht diese Erscheinung verständlich. (Physikal. Ztschr. 8. 457. 15/7. [6/6.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Stefan Meyer und Egon v. Schweidler, *Über die Zerfallskonstante von Radium D*. Die bisherigen Daten divergieren fast um 100%. Eine theoretische Überlegung zeigt, daß die auf die Messung der α -Strahlen des Ra C u. Ra F gegründete Berechnung zu verlässlicheren Werten für die mittlere Lebensdauer von Ra D führt, als diejenige, die auf der Messung der β -Strahlen von Ra C u. Ra E₂ basiert. Ein Pt-Blech wird fast 9 Monate mit 0,5 g ca. 60%igem Ra-Ba-Br, im geschlossenen Gefäß aufbewahrt und dann auf seine Strahlung untersucht. Eine Kontrolle zeigt, daß die β -Strahlung fast zu vernachlässigen ist. Aus der Messung der α -Strahlung folgt HC = 11,9 Jahre (die Berechnungsweise muß im Original eingesehen werden), aus der β -Strahlung 35,7 Jahre. Der erste Wert ist der zuverlässigere. Ra C scheint kein einheitlicher Körper zu sein. Beobachtungen über die Änderungen der α -Aktivität alter Präparate, in denen Ra F aus Ra D erzeugt wurde, stützen die Annahme, daß HC ca. 12 Jahre ist. (Physikal. Ztschr. 8. 457—61. 15/7. [Mai.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Theodore William Richards u. George Shannon Forbes, *Die quantitative Synthese von Silbernitrat und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber*. Die lebhaften Erörterungen, die in jüngster Zeit über die Frage der Atomgewichte des Stickstoffs und des Silbers stattgefunden haben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 6; C. 1906. I. 427) veranlaßten die Vff., die Synthese des Silbernitrats von neuem auszuführen, obgleich diese von STAS in großem Maßstabe und mit größerer Sorgfalt, als je zuvor durchgeführt worden ist. Da die Darst. reinen Silbers schon ausgeführt ist, bestand die größte Schwierigkeit in dem Nachweis der Reinheit des gebildeten Nitrats

und den Maßnahmen, die zu treffen waren, um die Möglichkeit eines Verlustes von Ag während des Prozesses zu vermeiden.

Betreffs der Einzelheiten bei der Darst. der reinen Materialien (HNO_3 , Ag, Wasser und Luft, die beim Eindampfen der AgNO_3 -Lsg. benutzt wurde) sei auf das Original verwiesen. Für die Darst. des Silbernitrate aus reinem Ag u. reiner HNO_3 wurden zwei Rundkölbchen aus geschmolzenem Quarz von 0,03—0,04 l Fassungsvermögen benutzt, deren Hälse 11 cm lang waren u. einen inneren Durchmesser von 6—9 mm besaßen. In diesen Kölbchen wurde das gewogene Ag in HNO_3 gelöst, die Lsg. verdampft und das erhaltene AgNO_3 gewogen. Die dabei angewandten Vorsichtsmaßnahmen und besonders auch der bei der Verdampfung für die Zuführung der gereinigten Luft benutzte App. werden eingehend beschrieben. Einer der Hauptvorzüge des letzteren besteht darin, daß das Eintrittsrohr für den Luftstrom mit einer Haube verschmolzen ist, die den Kolbeninhalt schützt. Alle Wägungen wurden auf einer neuen TRÖMNERschen Wage von 0,01 mg Empfindlichkeit durch Substitution ausgeführt. Schlußwägungen wurden nur vorgenommen, wenn das Hygrometer im Wägeraum über 40 stand. Die Kolben konnten an aufeinanderfolgenden Tagen mit Variationen gewogen werden, die 0,00003 g nicht überstiegen. Als Vakuumkorrektur wurden jedem gewogenen g AgNO_3 , 0,000132 g zugefügt, von jedem g Ag 0,000030 g abgezogen, wobei die D.D. zu 4,35 bzw. 10,49, die D. der Messinggewichte zu 8,3 angenommen wurden. Bei 6 Synthesen wurden als Mittel aus 100,000 Tle. Ag 157,480 Tle. AgNO_3 erhalten, u. zwar bei 4 Synthesen übereinstimmend 157,480, bei 2 Synthesen 157,481. STAS erhielt bei 9 Bestat. 100,000: 157,475 als mittleres Verhältnis, bei Schwankungen von 157,463—157,488.

Der umfangreichste Teil der Unterss. galt der Feststellung des Reinheitsgrades des synthetisierten AgNO_3 . Die nach dieser Richtung hin ausgeführten Verss. (betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen) ergaben, daß von den 157,480 g AgNO_3 , die aus 100,000 g Ag erhalten worden waren, als maximale Korrektur abzuziehen sind: für gelöste Luft 0,000, zurückgehaltenes W. 0,0016 g, zurückgehaltenes Ammoniumnitrat 0,0007 g, Nitrit 0,000, freie S. 0,000. Das korrigierte Gewicht des aus 100,000 g Ag erhaltenen AgNO_3 würde dann 157,478 betragen. Da die angegebenen Zahlen die Maximalwerte der möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen darstellen, kann das Gewicht des AgNO_3 nicht niedriger sein, als 157,478, während es andererseits nicht höher sein kann, als der unkorrigierte Wert 157,480. Der Mittelwert 157,479 wird deshalb als der richtige angenommen. Mit dem Verhältnis 100,000 Ag: 157,479 AgNO_3 ist der neuerdings befürwortete Wert für das At.-Gew. des N nicht vereinbar, wenn Ag als 107,930 angenommen wird. Ist andererseits das neue At.-Gew. des N richtig, so muß Ag einen bedeutend niedrigeren Wert besitzen, und zwar muß $N = 14,037$ sein, wenn Ag als 107,93 angenommen wird. Dagegen muß $N = 14,0008$ sein, wenn Ag als 107,880 angenommen wird. Um zwischen den beiden Werten entscheiden zu können, müssen noch andere Verbb., besonders die Chlorate und die Ammoniumsalse untersucht werden. Unterss. nach beiden Richtungen hin sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 808—26. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 34—57. 7/8. [26/5.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

Theodore William Richards u. Grinnell Jones, *Das Molekulargewicht des Silbernitrate und das Atomgewicht des Schwefels*. Vf. besprechen zuerst die Gründe, aus denen die bisher ausgeführten Bestat. des Atomgewichts des Schwefels nicht zu vollkommen sicheren Werten geführt haben, und berichten dann über Verss., dieses At.-Gew. aus dem Verhältnisse $\text{Ag}_2\text{SO}_4 : \text{AgCl}$ neu zu bestimmen. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß aus reinstem AgNO_3 , Ag_2SO_4 dargestellt und dieses, nach dem Schmelzen in einem Strome von trockner Luft und SO_2 , durch Erhitzen

in einem Strome reiner HCl in das Chlorid übergeführt wurde. Die Durchführung dieser Vers. bot erhebliche Schwierigkeiten, doch gelang es den Vff., diese zu überwinden. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die D. von Ag_2SO_4 wurde als 5,45 ermittelt.

Aus 100,000 Tln. Ag_2SO_4 wurden als Mittel von 10 Bestst. 91,933 Tle. AgCl erhalten. Das Maximum betrug 91,936, das Minimum 91,929. Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist verschwindend klein. STAS fand im Silbersulfat 69,203% Ag. Da nach den Unters. von RICHARDS und WELLS AgCl 75,2632% Ag enthält, berechnet sich aus den Resultaten der Vff. der Ag-Gehalt des Silbersulfats als 69,192%, das sind 0,011% weniger. Es muß angenommen werden, daß das STASsche Silbersulfat durch Wasserstoff nicht vollkommen reduziert worden ist, und daß das von STAS verwendete Ag nicht reiner war, als bei anderen Vers.

Wie bei der Unters. des Silbernitrats (vgl. das vorstehende Ref.) sind auch im vorliegenden Falle zwei ungewisse Verhältnisse vorhanden. In beiden Fällen ist das Verhältnis Ag:O unsicher. Das zweite unsichere Verhältnis ist im ersteren Falle das Verhältnis N:O, beim Silbersulfat aber das Verhältnis S:O. In jedem dieser beiden Fälle ist es für die genaue Feststellung aller Beziehungen notwendig, daß noch ein zweites Verhältnis, und zwar das Verhältnis Ag:S oder O:S oder Cl:O mit der jetzt erreichbaren Genauigkeit bestimmt wird. Ist O = 16, so entsprechen sich die folgenden Werte der At.-Geww. des Silbers und des Schwefels:

Ag = 107,93	S = 32,113
Ag = 107,89	S = 32,078
Ag = 107,88	S = 32,069.

Wie beim N ist es der niedrigste Wert, der durch die jüngsten Bestst. der D.D. von Gasen gestützt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 826—44. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 72—96. 7/8. [26/5.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

L. Moser, *Über das Kupfersuperoxyd*. I. Bei der Einw. von Cl_2 auf KOH oder NaOH von verschiedener D. enthaltende Lsgg. wurde eine von KRÜGER beschriebene rote Lsg. nicht erhalten und nur sehr geringe Mengen aktiver O beobachtet. II. Ebenso wenig führte die Einw. von Alkalihypobromit zu Kupfersuperoxyd. III. Ozon wirkt auf Cuprilsgg. nicht oxydierend. IV. Durch H_2O_2 wollen schon verschiedene Forscher Kupfersuperoxyd erhalten haben. Fügt man zu einer 2-n. CuSO_4 -Lsg. 3%ig. H_2O_2 hinzu, so färbt sich die Fl. gelbgrün u. sieht im auffallenden Lichte trübe aus, ohne daß sich bei längerem Stehen ein unl. Prod. abscheiden würde. Bei Anwendung von 30%ig. H_2O_2 fällt sofort ein gelbgrüner Nd., und es entweicht O_2 . Die über dem Nd. befindliche Fl. zeigt die Farbe des Cu^{+} -Ions. Durch Alkali wird der Nd. stürmisch zers. Da sich bei dieser Rk. S. bildet, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen. In im W. fein verteiltes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ läßt man H_2O_2 fließen, bis dieses im Überschuß vorhanden ist. Die Suspension wird dabei braun. Diese wird schnell abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen, bis Titansulfat keine Gelbfärbung mehr verursacht. Das entstandene Prod. erscheint u. Mk. krystallinisch, löst sich leicht in verd. SS. unter Entw. von O_2 und B. von H_2O_2 . Durch die Analysen erscheint festgestellt, daß das Atomverhältnis von Cu:Superoxydsauerstoff 1:1 ist. Während der langsamen Zers. wächst die durch SS. entstehende Menge O bis zu einer gewissen Grenze. Es scheint dabei eine unbeständige Zwischenstufe zu entstehen, welche die Brücke zum letzten Zerfallsprod. CuO bildet. Spuren von A. führen bei gewöhnlicher, leichter bei höherer Temperatur Zerfall des Kupfersuperoxyds herbei. Es darf geschlossen werden, daß die Verb. im unzers. Zustand 1 Mol. W. enthält. Beim Kochen mit W. entwickelt sie

O, die Fl. reagiert neutral, in verd. SS. ist sie ll. unter B. von H_2O_2 und O_2 , in konz. HCl ist sie unter Entw. von Cl_2 und O_2 l., mit Alkalien setzt sie sich unter B. von Hydroxyd und O_2 um.

V. Mit Na_2O_2 entstand bei verschiedenen Versuchsbedingungen das Superoxyd, es zerfiel jedoch katalytisch unter Entw. von O_2 . VI. $K_2S_2O_8$ lieferte auch in alkal. Lsg. kein Superoxyd. VII. Entgegen den Angaben W. SCHMIDTS findet durch Einw. von MnO_2 oder PbO_2 auf Cuprisalze keine Superoxydbildung statt.

Die einzige Methode, um $CuO_2 \cdot H_2O$ darzustellen, besteht also in der Oxydation von fein verteiltem $Cu(OH)_2$ durch H_2O_2 in neutraler Lsg., wobei die Temperatur nahe 0° sein soll. Im feuchten Zustand zerfällt das CuO_2 rasch unter Abgabe von O_2 und W., im trockenen nur sehr langsam. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 121–40. 28/5. [8/4.] Wien. Lab. f. analyt. Chem. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

G. Boeris, *Krystallographische Beobachtungen am Kupfersulfat*. Die bisher noch nicht bekannten Zwillinge wurden durch schnelles Erkalten aus in der Wärme fast konz. Lsg., sowie aus vorher nicht konz. Lsg., welche mit einer gewissen Langsamkeit krystallisiert, erhalten. Sie folgen der von BRÖGGER am Hydrargillit entdeckten Verzwillingung; beide Individuen haben fast immer dieselbe Größe, dieselbe Kombination, und an beiden besitzen die Flächen derselben Form die gleiche Entwicklung. (Atti della Società Italiana di Scienze Naturali, Milano 44. 73–85. Ztschr. f. Krystallogr. 43. 489–90. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Arthur Rosenheim, *Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs*. III. Mitteilung. Das Cyanid des fünfwertigen Molybdäns. (Fortsetzung von Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 148; C. 1906. II. 13) In der II. Mitteilung wurde die Verb. $K_4Mo(OH)_2(CN)_6 \cdot 2H_2O$ beschrieben, die sich in ihren Eigenschaften mit einer von CHILESOTTI beschriebenen $K_4Mo(CN)_6 \cdot 2H_2O$ als identisch erwiesen hatte. Bei weiterer Unters. mit großen Mengen des Salzes ergab sich, daß die von CHILESOTTI gefundene Zus. die richtige ist, die Verbindung enthält aber, wie die Titration mit Permanganat zeigt, fünfwertiges Mo. Wie dies mit der Formulierung in Einklang zu bringen ist, ist bisher nicht ersichtlich. Die Verb. ist gegen SS. und Alkalien sehr beständig. Das aus dem K-Salz entstehende Zn- und Cd-Salz besteht aus gelben, das Ni-Salz aus grüngelben, das des zweiwertigen Co aus rötlichgelben Nadeln. Cu^{II} bildet einen amorphen, violettbraunen, Ag einen weißgelben Nd. Viele dieser in W. unl. Salze lösen sich in sd., konz. NH_3 und geben dann krystallisierte Metallamine, die sich teilweise in mehreren Verbindungsstufen mit NH_3 bilden. — $Tl_4Mo(CN)_6$. B. aus der wss. Lsg. des K-Salzes u. von Thallonitrat der wss. Lsg. in äquivalenter Menge; glänzend rotgelbe, in W. wl. Nadeln. *Cadmiumsals*, $Cd_2Mo(CN)_6 \cdot 8H_2O$, hellgelbe, mkr., in W. unl. Nadeln. — *Cadmiumammin*, $Cd_2(NH_3)_4Mo(CN)_6 \cdot 2H_2O$, aus konz., sd. NH_3 -Lsg. tiefgelbe Nadeln. *Kupferammin*, $Cu_2(NH_3)_4Mo(CN)_6 \cdot 7H_2O$, tiefgrüne Nadeln aus einer Lsg. des violettbraunen, amorphen Nd. in konz. NH_3 . Der vorliegende Molybdäncyanidkomplex ist bisher das einzig bekannte, in wss. Lsg. beständige, komplexe Anion, das 8 koordinierte Gruppen um sich vereinigt.

Bugge. $K_4Mo(CN)_6 \cdot 2H_2O$ ist rhombisch bipyramidal $a:b:c = 0,7028:1:0,3711$, rektanguläre Tafeln: $m:a = 35^\circ 6'$, $r:a = 62^\circ 16'$.

$Tl_4Mo(CN)_6$. Monoklin prismatisch. $a:b:c = 2,1898:1:0,7970$; $\beta = 97^\circ 53'$. $m:m' = 49^\circ 29'$, $a:c = 82^\circ 7'$, $r:c = 18^\circ 57'$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 97–103. 28/5. [2/5.] Berlin. N. Wissenschaftlich-chemisches Lab.) MEUSSER.

Hermann Grossmann, *Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen*. RIMBACH u. NEIZERT haben in ihrer Arbeit über obigen Gegenstand u. a. geschlossen, daß in den Fällen der Leitfähigkeitsverminderung beim Vermischen isohydrischer

Lagg. Komplexbildung nicht anzunehmen sei (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 379; C. 1907. I. 938). Oxalsäure und Bernsteinsäure gehören zu den SS., die Leitfähigkeitsverminderung geben, doch ist die gleiche Ursache der Nichtkomplexbildung aus physikalischen und chemischen Gründen nicht für sie anzunehmen, da z. B. das Ion der Oxalomolybdänsäure erheblich geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzt als das der Oxalsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1606; C. 1903. II. 106), Molybdänsuccinate aber nicht bekannt sind. Entgegen RIMBACH u. NEIZERT ist ferner die Existenz einer komplexen Molybdänjodsäure nachgewiesen (TH. A. MAAES, Dissertation, Basel 1901). Die Verwendung von Molybdänsäure zur Entscheidung der Frage, ob gemischte Lagg. dieser S. mit anderen SS. Komplexverb. enthalten, erscheint nicht sehr zweckmäßig, da die OSTWALDSche Konstante für die Stärke der S. bei der Molybdänsäure in anormaler Weise abnimmt. In Füllen von Leitfähigkeitserniedrigung beim Vermischen zweier SS. muß man zum Nachweis, daß keine Komplexbildung eintritt, noch andere Untersuchungsmethoden in Anwendung bringen, wie RIMBACH u. NEIZERT selbst angedeutet haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 40—44. 28/5. [20/3.] Berlin.) MEUSSER.

F. H. Campbell, *Beiträge zur Chemie des Goldes*. Vf. untersucht zunächst die Eigenschaften von AuJ. Zur Unters. des Gleichgewichtes: $2\text{Au} + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{AuJ}$ wurde J in CCl_4 gelöst und mit feinverteiltem Au bei 25° geschüttelt u. das nicht verbrauchte J titrimetrisch bestimmt. Andererseits wurde AuJ, dargestellt aus AuCl_3 u. KJ, mit CCl_4 geschüttelt. Bei 25° verläuft die Rk.: $2\text{Au} + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{AuJ}$ weit stärker von links nach rechts, als umgekehrt. Blieb beim Schütteln von Au mit J die Konzentration des letzteren unter 0,1088 Mol. im l, wurde ersteres überhaupt nicht angegriffen, wohl aber, wenn mehr J zugegen war. Die quantitative Messung des Gleichgewichtes von beiden Seiten her führte gleichfalls zu einer J-Konzentration von 0,1088 Mol. im l als der mit AuJ und Au im Gleichgewicht stehenden. Da bei 25° eine gesättigte Lsg. von J in CCl_4 0,1156 Mol. im l enthält, so ist der Dampfdruck des mit AuJ u. Au im Gleichgewicht befindlichen Jods $\frac{0,1088}{0,1156} = 0,943$ des Dampfdruckes von reinem J. Dieser Sättigungsgrad muß also erreicht sein, um überhaupt eine Einw. auf Au zu ermöglichen.

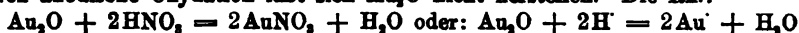
Zur Bestimmung der Formel des Kaliumgoldjodids, das bei Behandlung von Au mit J, gel. in wss. KJ-Lsg., entsteht, wurde zuerst im kristallisierten Prod. der Gehalt an in der Wärme flüchtigem J ermittelt, wobei wegen der geringen Substanzmengen ungenaue Werte resultierten. Es wurde deshalb CCl_4 und wss. KJ-Lsg., beide mit J gesättigt, in gleicher Menge mit einem Überschuß von reinem Au bis zum Gleichgewicht geschüttelt, das in 7—8 Tagen bei 25° erreicht war. Die J-Best. im CCl_4 ergab bei dem bekannten Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen W. und CCl_4 — 85 — den J-Gehalt der wss. Lsg., in der Au direkt bestimmt wurde. Aus diesen Daten läßt sich die mit Au verbundene J-Menge berechnen. Weiter erörtert Vf. die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die vorliegenden Verhältnisse. In der Mischung sind vorhanden: J_2 , J_1' , J_2' , Au^+ , Au^- und die komplexen Ionen AuJ_2' oder AuJ_4' . Au^+ und Au^{+++} können vernachlässigt und alles Au in den komplexen Anionen angenommen werden. Es ist dann: $\frac{\text{J}_2 \cdot \text{J}'}{\text{J}_2'}$ — K_1 und da $\text{AuJ} + \text{J}' = \text{AuJ}_2'$ oder $\text{AuJ} + \text{J}' + \text{J}_2 = \text{AuJ}_4'$ ist, folgt: $\frac{\text{AuJ}_2'}{(\text{AuJ})(\text{J}')} = K_1$ oder: $\frac{\text{AuJ}_4'}{(\text{AuJ})(\text{J}_2)(\text{J}')} = \frac{(\text{AuJ}_2')K_1}{(\text{AuJ})(\text{J}_2)(\text{J}')} = K_2$. Die Resultate weisen im Anschluß an frühere Verss. von JAKOWKIN (Ztschr. f. physik. Ch. 20. 19) darauf hin, daß Au in einwertigem Zustand im Komplex enthalten ist. Die Werte

von K_j schwanken von $1,10 \times 10^{-8}$ bis $1,92 \times 10^{-8}$ (JAKOWKIN: $0,77 \times 10^{-8}$ bis $1,4 \times 10^{-8}$). Die Versuchsdaten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe.

Die Eigenschaften von AuCl₃, das aus AuCl₂ durch Cl-Abspaltung bei 170 bis 180° im luftverdünnten Raum bis etwa zum theoretischen Cl-Gehalt dargestellt u. mit wasserfreiem Ä. ausgewaschen war, zeigen große Unbeständigkeit der Verb. an. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei erhöhter, tritt auch ohne W. die Rk.: $3\text{AuCl} = \text{AuCl}_3 + 2\text{Au}$ ein. Cl u. AuCl vereinigen sich sofort im trocknen Zustand zu AuCl₃.

Die Eigenschaften von AuBr₃, das durch Erhitzen von AuBr₂ erhalten wurde, sind den des AuCl₃ ähnlich. Es bildet ein braunes Pulver und zerfällt trocken bei gewöhnlicher Temperatur gemäß der Gleichung: $3\text{AuBr} = \text{AuBr}_3 + 2\text{Au}$. Jedoch tritt auch der entgegengesetzte Vorgang ein: $\text{AuBr}_3 = \text{AuBr} + \text{Br}_2$.

Darstellung von Au₂O, AuNO₃ und das Normalpotential von Au⁺. Durch Zugabe einer kalten Au-Lsg. in Königswasser zu einer NaHCO₃-Lsg., so daß die Mischung schwach alkal. bleibt, wird eine gelbe Lsg. erhalten, die beim Erwärmen einen hellbraunen, flockigen Nd. ausfallen läßt. Durch kalte HNO₃ wird ihm noch etwas Au₂O₃ entzogen. Der Rückstand löst sich etwas schwerer in HNO₃ zu AuNO₃. Durch anodische Oxydation läßt sich Au₂O nicht herstellen. Die Rk.:



führt zu der Gleichung: $\frac{\text{Au}_2\text{O} \times (\text{H}^+)^2}{\text{H}_2\text{O} \times (\text{Au}^+)^2} = \text{Konstante}$, und da die MM. von Au₂O₃

und H₂O konstant gesetzt werden können, so ist die Au⁺-Konzentration direkt proportional der H⁺-Konzentration. Oder, falls AuNO₃ und HNO₃ gleich stark dissoziiert sind, so ändert sich die AuNO₃-Konzentration proportional der HNO₃-Konzentration. Unter diesen Annahmen hat Vf. das Potential einer an Au⁺ normalen Lsg. bestimmt und für Au gegen $\frac{1}{4}$ -n. Au⁺ + 1,5 Volt gegenüber der H-Normalelektrode gefunden, einen Wert, der das O Potential 1,22 Volt übersteigt und die leichte Zers. der Au⁺-Verbb. anzeigt. Der Dissoziationsdruck des O in Au₂O ist weit größer, als eine Atmosphäre. Vf. berechnet das Löslichkeitsprod. (Au⁺)(OH⁻) des Au₂O in HNO₃, d. h. des hydrolysierten AuNO₃, und findet bei 9,13-n. HNO₃, $0,52 \times 10^{-19}$, bei 11,66-n. HNO₃, $0,86 \times 10^{-19}$. Aus allen Daten geht hervor, daß Au schwache positive Ionen bildet, daß Verbb. des Au⁺ leicht in Metall u. Verbb. des Au^{III} zerfallen, ein Vorgang, der zu einem Gleichgewichtszustand der beiden Wertigkeitsstufen bei Konzentrationen von gleicher Größenordnung führt, wodurch beide annähernd das gleiche Potential gegenüber dem Metall aufweisen. (Chem. News 96. 15—17. 12/7. 25—27. 19/7. [28/5.] Melbourne. FARADAY Soc.) LÖB.

N. Kurnakow u. S. Shemtschushny, Über die Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Metallösungen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 149—69. — C. 1907. I. 1727.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

E. Wedekind, Organische Chemie. Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1089—98. 28/6. 1177—85. 12/7. und 1229—33. 19/7. [23/4.]) BLOCH.

B. Nasini, Die optischen Wirkungen von ungesättigten Atomgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft. (Gaz. chim. ital. 37. II. 55—64. — C. 1907. II. 288.) BLOCH.

H. Stanley Redgrove, Über die Berechnung physikalisch-chemischer Konstanten.

In Fortsetzung seiner früheren Überlegungen (Chem. News 95. 193; C. 1907. I. 1616) berechnet Vf. die thermochemischen Konstanten der KW-stoffe. Für den Fall eines KW-stoffes:



ist die Verbrennungswärme eines Moleküls die algebraische Summe folgender Glieder:

1. Wärme aus der Trennung von $2(n + 1 - a - 2b - p) C-H$ -Bindungen.
2. Wärme aus der Trennung von $\frac{1}{2}(n + 1 - a - 2b - p) O = O$ -Bindungen.
3. Bildungswärme von $(n + 1 - a - 2b - p)$ Molekülen W. aus H- u. O-Atomen.
4. Wärme aus der Trennung von $(n + p - a - b - 1) C-C$ -Bindungen.
5. Wärme aus der Trennung von $a C = C$ -Bindungen.
6. Wärme aus der Trennung von $b C \equiv C$ -Bindungen.
7. Wärme aus der Trennung von $n O = O$ -Bindungen.
8. Bildungswärme von n -Molekülen CO_2 aus C- und O-Atomen.

Da die Koeffizienten der Wärmen 1, 2 und 3 immer im Verhältnis $2 : \frac{1}{2} : 1$ stehen, kann ihre algebraische Summe als konstant angesehen werden, ebenso die algebraische Summe der Wärmen 7 und 8. Für Grammoleküle ist also:

$$\begin{aligned} \Sigma\text{-Wärme 1, 2 und 3} &= 2(n + 1 - a - 2b - p) H \text{ cal,} \\ \text{Wärme 4} &= (n + p - a - b - 1) L_1 \text{ cal,} \\ \text{Wärme 5} &= a L_2 \text{ cal,} \\ \text{Wärme 6} &= b L_3 \text{ cal,} \\ \Sigma\text{-Wärme 7, 8} &= n C \text{ cal.} \end{aligned}$$

Während die Werte dieser Konstanten unbekannt sind, lassen sich die Werte der „Fundamentalkonstanten“ $\alpha = C + 4H$, $\beta = 2H - L_1$, $\gamma = 4H - L_2$, $\delta = 6H - L_3$ leicht in folgender Weise berechnen. α (Methan) wird experimentell be-

KW-stoff	Formel	Konstante	Berechnet cal	Gefunden cal (THOMSEN)
Methan	$C + 4H$	α	210,8	210,8
Äthan	$2C + 6H + L_1$	$2\alpha - \beta$	369,1	369,0
Propan	$3C + 8H + 2L_1$	$3\alpha - 2\beta$	527,4	527,5
Trimethylmethan	$4C + 10H + 3L_1$	$4\alpha - 3\beta$	685,7	685,2
Tetramethylmethan	$5C + 12H + 4L_1$	$5\alpha - 4\beta$	844,0	844,8
Acetylen	$2C + 2H + L_3$	$2\alpha - \delta$	308,6	309,2
Benzol (KÉKULÉ'S Formel)	$\left\{ \begin{array}{l} 6C + 6H + \\ 3L_1 + 3L_2 \end{array} \right\}$	$6\alpha - 3\beta - 3\gamma$	840,3	797,9
Benzol (LADENBURG'S oder CLAU'S Formel)	$6C + 6H + 9L_1$	$6\alpha - 9\beta$	792,3	797,9

stimmt. Die Differenz der Verbrennungswärmen zweier benachbarter homologer KW-stoffe gibt $C + 2H + L_1$ z. B.:

$$\begin{aligned} C_2H_6 - CH_4 &= (369,0 - 210,8) \text{ cal} = 158,2 \text{ cal,} \\ C_3H_8 - C_2H_6 &= (527,5 - 369) \text{ cal} = 158,5 \text{ cal,} \\ C + 4H - (C + 2H + L_1) &= 2H + L_1 = \beta. \end{aligned}$$

Die Differenz zwischen den molekularen Verbrennungswärmen eines gesättigten KW-stoffes: $n C + (2n + 2) H + (n - 1) L_1$ und den beiden korrespondierenden

ungesättigten KW-stoffen: $nC + 2nH + (n-2)L_1 + L_2$ u. $nC + (2n-2)H + (n-2)L_1 + L_2$, gibt $2H + L_1 - L_2$ und $4H + L_1 - L_2$. Dann ist:

$$\begin{aligned}(2H + L_1 + L_2) + (2H - L_1) &= 4H - K_1 = \gamma, \\ (4H + L_1 - L_2) + (2H - L_1) &= 6H - L_2 = \delta.\end{aligned}$$

Aus den, wenn nötig, korrigierten THOMSENSchen Werten berechnet Vf. die Fundamentalkonstanten: $\alpha = 210,8$ cal, $\beta = 52,5$ cal, $\gamma = 89,0$ cal, $\delta = 113,0$ cal u. vergleicht für eine Reihe von KW-stoffen Vers. u. Berechnung. Das Ergebnis enthält die vorstehende Tabelle auszugsweise.

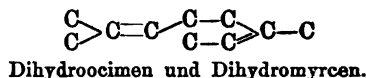
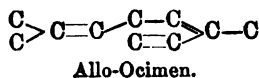
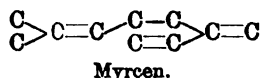
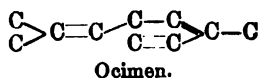
Einige theoretische Erörterungen über einfache u. mehrfache C — C-Bindungen in bezug auf die Trimethylen- u. Benzolfrage im Zusammenhange mit v. BAEYERS Spannungstheorie, sowie die Kritik der thermochemischen Hypothese von GERVAISE LE BAS (Proceedings Chem. Soc. 23. 134) sind im Original einzusehen. (Chem. News 95. 301—2. 28/6. The Polytechnic. London W.) LÖB.

Louis Henry, Über die Addition von unterchloriger Säure $(HO)Cl$ an Verbindungen mit Äthylenbindung. (Rev. trav. chim. Pays-Bas 26. 127—56. Juli. — C. 1906. II. 1550.) LEIMBACH.

C. J. Enklaar, Über die aliphatischen Terpene und ihre Derivate. I. Mitteilung. Das Ocimen, ein aliphatisches Terpen mit drei Doppelbindungen, isolierte Vf. durch Auswaschen mit NaOH und fraktionierte Dest. eines Öles von Ocimum Basilicum (selasih besar), dessen D^{20} , 0,949, $n_D^{20} = 1,4894$ u. α_D im 200 mm-Rohr $= -29^\circ 40'$ waren. Das so gewonnene Ocimen, das zuletzt noch über Na destilliert wurde, hatte folgende Konstanten: $K_{p_{20}}$, 81°, D^{15} , 0,8031, $n_D^{15} = 1,4857$. Daß es rein war, schließt Vf. daraus, daß sich sein n_D auch nach wiederholter Dest. im Vakuum mittels des LADENBURGSchen Aufsatzes nicht änderte. An der Luft absorbiert das Ocimen Sauerstoff und verwandelt sich in ein gelbes Harz. Die Oxydation des Ocimens in wss., alkal. Permanganatlsg. führte zur B. von viel Essigsäure u. höheren Fettsäuren, von Oxalsäure, Aceton u. anderen SS. in sehr geringen Mengen. Löste man das Ocimen in Aceton, so konnte in den Oxydationsprodd. Essigsäure und Oxalsäure, doch keine Spur höherer Fettsäuren nachgewiesen werden, außerdem aber eine kleine Menge nichtflüchtiger SS., Glykole und Glykolsäuren. Die Oxydation mit 30%ig. H_2O_2 verlief sehr lebhaft und ließ CO_2 , Aceton, Essigsäure und eine nichtflüchtige S., deren Ag-Salz die Zus. $Ag_2H_2C_2O_4$ des Silbermalonats besaß.

Die Reduktion des Ocimens gelang leicht durch Einw. von 30 g Na auf eine Lsg. von 30 g Ocimen in 150 g absol. A. Das entstandene Dihydroocimen, $C_{10}H_{18}$, das auf demselben Wege nicht mehr weiter zu reduzieren war, zeigte folgende Konstanten: $K_{p_{20}}$, 75°, $K_{p_{100}}$, 166—168°, D^{15} , 0,7792, $n_D^{17} = 1,4507$, $n_D^{19} = 1,4497$. Eine Sauerstoffabsorption zeigt dieses Dihydroocimen nur bei mehrtägiger Berührung mit der Luft, Br wird ohne B. von HBr absorbiert und bewirkt nach wenigen Stunden die Abscheidung eines krystallinen Prod., Oxydation mittels Permanganat gibt ein sirupartiges Glykol, das schließlich zu Aceton, Essigsäure und ein wenig Lävulinssäure führt. Vergleichsweise hat Vf. noch einmal die Konstanten von Myrcen und Dihydromyrcen bestimmt und abweichend von SEMMLER für Myrcen gefunden: $K_{p_{20}}$, 166°, D^{15} , 0,8013, $n_D^{19} = 1,4700$, optisch inaktiv, u. für Dihydromyrcen: $K_{p_{20}}$, 166—168°, D^{15} , 0,7852, $n_D^{17} = 1,4514$. Die Identität von Dihydroocimen mit Dihydromyrcen scheint ihm danach wahrscheinlich. Diese Vermutung wird bestätigt durch die Identität der Tetrabromide des Dihydroocimens und Dihydromyrcens, $C_{10}H_{18}Br_4$, F. 88°, l. in A. Beim Erhitzen mit Alkali verlieren sie beide ihr Br als HBr, und es entsteht ein pfefferminzähnlich riechendes Öl. Um dem gegenüber die Verschiedenheit des Ocimens und Myrcens ganz zweifellos er-

scheinen zu lassen,* hat Vf. nach dem BERTRAMSchen Verf. noch die Alkohole *Myrcenol* und *Ocimenol* dargestellt, von denen der erste ja schon bekannt war, und hat den F. des *Myrcenolurethans* 68°, den des *Ocimenolurethans* 72° bestimmt. Eine Mischung beider Urethane schm. bei 60—62°, eine Mischung mit Linaloolurethan bei 62—64°, bezw. 51—53°. Wie schon VAN ROMBURGH gefunden hat, erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Ocimen im CO₂-Strom ein höher sd. Isomeres. Vf. hat folgende Konstanten dieses KW-stoffs C₁₀H₁₆ des *Allo-Ocimens* bestimmt: Kp₇₆₀ 81°, Kp₇₅₀ 188°, D₁₅ 0,8133, n_D²¹ = 1,5447, Mol.-Refr. 53,25 (theoretisch nach BRÜHL 46,94). Br und andere Agenzien geben nur gefärbte und sirupöse Prodd. Mit Essigsäure-H₂SO₄ nach BERTRAM entsteht kein Ocimenol, wohl aber verwandelt H₂SO₄ den KW-stoff sehr rasch zu 10% in Ocimen und zu 90% in ein bei 19 mm unterhalb 200° sd. Öl, wahrscheinlich ein Di- oder Triterpen. Bei der Reduktion mit Na in alkoh. Lsg. entsteht aus dem Allo-Ocimen eine *Dihydroverb.* mit Konstanten wie das Dihydroocimen, Kp. 166—168°, D. 0,7793, n_D¹⁷ = 1,4516, sich von ihm, aber wohl nur scheinbar, unterscheidend durch ihre Unfähigkeit, mit Br ein krystallisiertes Prod. zu liefern. Vf. hält Ocimen und sein Umlagerungsprod. für geometrisch isomer, ihre Dihydroverbb. aber für identisch u. erteilt ihnen folgende Formeln:



(Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 157—79. Juli 1907. [Aug. 1906.] Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Brom als Reagens sur Unterscheidung isomerer, sekundärer und tertiärer aliphatischer Alkohole.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 116—26. Juli. — C. 1906. II. 1109.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Vom Acetylchlorid und der Chlorwasserstoffsäure als Reagensien sur Unterscheidung einatomiger aliphatischer Alkohole verschiedener Art.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 89—105. Juli. — C. 1906. II. 747.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über den Pentamethyläthylalkohol, (CH₃)₅C·O·OH(CH₃)₅, und Hexamethyläthan, (CH₃)₆C·O·OH(CH₃)₆.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 84—88. — C. 1906. II. 15. 493. 748.) LEIMBACH.

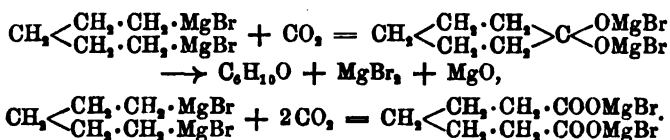
Louis Henry, *Neue Synthesen des Pentamethyläthylalkohols und des Hexamethyläthans.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 106—15. Juli. — C. 1906. II. 15. 101. 493. 748.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die Methylenverbindungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 65—83. Juli. — C. 1906. II. 226.) LEIMBACH.

B. Stollé, *Über die Darstellung von Alkylhydrazinen.* Vf. gibt eine historische Übersicht und Literaturszusammenstellung für die zur Darst. von Alkylhydrazinen ausgearbeiteten Methoden und fügt eine Reihe von Tabellen an, in denen die Eigenschaften der bekannten Alkylhydrazine, ihrer Salze, Nitrosoverbb., Benzaldehydhydrazone u. zahlreicher anderer Derivate zusammengestellt sind. Experimentelles

Material bringt die Arbeit nicht. (Verhandlungen d. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg [2] 9. 231—45. Juni. Sep. v. Vf.)
POSNER.

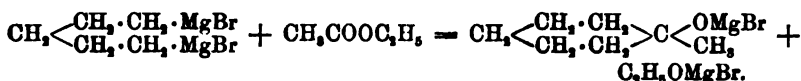
V. Grignard und G. Vignon, *Über die Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5*. Das Dibrompentan reagiert in Ggw. von wasserfreiem Ä. leicht mit Mg unter B. einer in Ä. swl. Dimagnesiumverb., welche sich als schwach gefärbte, ziemlich bewegliche Fl. abscheidet. Leitet man trockene CO₂ in die Reaktionsfl. und zers. die M. durch Eis, so erhält man als Haupprod. Cyclohexanon neben Pimelinsäure und etwas Dekamethylenedicarbonsäure, wollige Flocken aus sd. W., F. 124 bis 125°. Die Rk. verläuft also in folgendem Sinne:



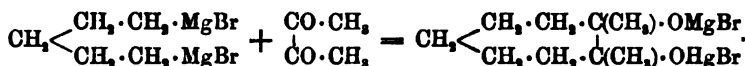
Die Dekamethylenedicarbonsäure endlich verdankt ihre B. einer Verdoppelung des Moleküls:



Essigester reagiert auf die Dimagnesiumverb. des Dibrompentans unter B. von tertiärem Methylcyclohexanol (Ausbeute 45%) neben etwas Tetrahydrotoluol, dem Dehydratationsprod. des ersteren:



Diäcetyl bildet bei der Einw. auf die Dimagnesiumverb. des Dibrompentans Dimethylcycloheptandiol, gelbliche, ziemlich dickliche Fl. von unangenehmem Buttersäuregeruch, Kp₁₄. 122—126°; Diäcetat, Kp₁₃. 129—131°:

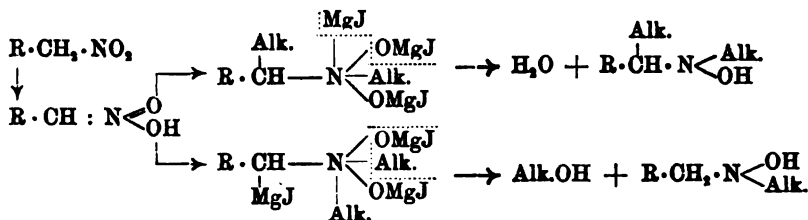


(C. r. d. Acad. des sciences 144. 1358—60. [17/6.*])

DÜSTERBEHN.

J. Bewad, *Über die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine*. Die Darst. der Zinkalkyle ist mit großen Verlusten verknüpft, besonders während der Dest., zumal wenn es sich um Zn-Alkyle mit einem sekundären Radikal handelt. Vf. hat deshalb versucht, die Benutzung dieser Körper für die Gewinnung der β -Dialkylhydroxylamine aus Salpetrigsäureestern, besw. Nitroparaffinen zu umgehen. Dies glückte ihm durch Ersetzung der fertigen Zinkalkyle durch Alkylzinkjodide. Die neue Methode bietet besonders dann einen gewissen Vorteil, wenn es sich um die Verarbeitung von Salpetrigsäureestern handelt, während bei Verwendung von Nitroparaffinen die Rk. weniger günstig verläuft. — Das Alkylzinkjodid wird in äth. Lsg. angewandt, die direkt durch Extrahieren des Rk.-Prod. von Zn u. Jodalkyl erhalten wird. Aus der Menge des bei der Zers. der Lsg. mit W. entwickelten Gases läßt sich der Gehalt an Alkylzinkjodid ermitteln. — Alkylmagnesiumverb. reagieren mit Salpetrigsäureestern genau wie die Zn-Verb. Im Verhalten gegen Nitroparaffine zeigt sich jedoch ein beträchtlicher Unterschied. Die Rk. verläuft nur teilweise nach der erwarteten Richtung; zum Teil jedoch führt sie zur B. eines anderen Typus von β -Dialkylhydroxylaminen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er zwei gleiche oder verschiedene Alkyle aufweist, von denen das eine vom Nitroparaffin, das andere von

der Organomagnesiumverb. herrührt. Der Unterschied der beiden Reaktionsarten wird bedingt durch die Art und Weise, wie sich die Alkyl-, bezw. MgJ-Gruppen an die Isonitrosoverb., in welche sich das Nitroparaffin von vornherein verwandelt hat, anlagern. Geht das Alkyl an den C, die MgJ-Gruppe an den N, so entsteht bei der Zers. durch W. ein β -Dialkylhydroxylamin, wie es auch die Zn-Verbb. liefern; im umgekehrten Falle dagegen zerfällt das Prod. in einen Alkohol, dessen Alkylgruppe von der Mg-Verb. herrührt, und ein β -Dialkylhydroxylamin, dessen eine Alkylgruppe dem Nitroparaffin, dessen andere der Mg-Verb. entstammt:



β -Diisopropylhydroxylamin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{OH}$, entsteht, neben wenig Amylalkohol, durch Einw. von Isopropylzinkjodid auf Isoamylnitrit in Ä. unter Kühlung und darauffolgende Zers. mit Eiswasser. Farblose Fl. von charakteristischem Geruch und kaustisch-bitterem Geschmack. — $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$. Nadelförmige, strahlige Krystalle aus absol. Ä.; F. 144—145°; nicht hygroskopisch. — Geht durch Reduktion mit Sn u. HCl über in Diisopropylamin, dessen nicht hygroskopisches Chlorhydrat bei 213—215° schm. — $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, monokline Krystalle aus W.; F. 186 bis 189°. (Das Nitrosamin schm., aus Ä. umkrystallisiert, bei 45—46°.) — β -Isopropyl-sec-amylhydroxylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_2$, aus Isopropylzinkjodid und Nitroäthan in Ä. unter Kühlung u. Zers. des Rk.-Prod. mit W. Fl. von charakteristischem Geruch und kaustisch-bitterem Geschmack; Kp. 60—63°; D₄²⁰. 0,8908; D₄²⁰. 0,8736. — $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11}) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$, nicht hygroskopisch; sintert bei 104°; F. 107—110°. — $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HBr}$, nicht hygroskopisch; sintert bei 100°; F. 103—105°. — Durch Reduktion mit Sn und HCl entsteht das Isopropyl-sec-amylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NH}_2$, Öl; Kp₇₅₀. 129—131°; unl. in W.; D₄²⁰. 0,7671; D₄²⁰. 0,7525. — $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NH} \cdot \text{HCl}$, nicht hygroskopisch; F. 124—125°. — $[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NH} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, Nadeln aus W.; sintert bei 180°; F. 184—186° unter Zers. — Das früher aus Isopropylzinkjodid und Nitroäthan erhaltene β -Isopropyl-sec-amylhydroxylamin, das in seinen Daten etwas von obigem Prod. abweicht, scheint nicht ganz rein gewesen zu sein.

β -Diäthylhydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{OH}$, aus Äthylzinkjodid u. Isoamylnitrit in Ä. Kp₇₅₀. 132,5—133°. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$, ziemlich hygroskopisch; F. 71—73°. — Gibt bei der Reduktion mit Sn u. HCl Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$, nicht hygroskopisch; F. 226—228°. — $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, beginnt bei 180° sich zu zers.; F. 210—212°. — β -Äthyl-sec-butylhydroxylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, aus Äthylzinkjodid und Nitroäthan in Ä. unter Kühlung und Zers. des Rk.-Prod. mit W.; Kp. 155—158°. — $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$, ziemlich hygroskopisch; F. 54—56°. — Liefert bei der Reduktion mit Sn und HCl Äthylbutylamin. — $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH} \cdot \text{HCl}$, F. 119—121°; das Chloroplatinat bildet Nadeln aus Ä. durch Ä.; F. 115 bis 118°. — β -Dipropylhydroxylamin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{OH}$, aus Propylmagnesiumjodid u. Isopropylnitrit in Ä. unter Kühlung; das Rk.-Prod. wird durch W. zers. Kp₇₅₀. 156 bis 158°. — $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$, nicht hygroskopisch; F. 88—89°. — $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HBr}$, ziemlich hygroskopisch; sintert bei 70°; F. 74—75°. — Die Base liefert mit Na-Bisulfid Dipropylsulfaminsäure; Nadelchen aus W.; sintert bei 130°; F. 134 bis 135°. — β -Äthylpropylhydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N} \cdot \text{OH}$, entsteht neben β -Propyl-

sec-amyhydroxylamin, $(C_4H_9)(C_2H_5)N \cdot OH$, durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Ä. unter Kühlung u. darauffolgende Zers. mit W. Das β -Äthylpropylhydroxylamin sd. bei 147–150°; D₂₀ 0,8735; D₂₀ 0,8581. — $(C_2H_5)(C_4H_9)N \cdot OH \cdot HCl$, ziemlich hygroskopisch; F. 64–65°. — $(C_2H_5)(C_4H_9)N(OH) \cdot HBr$, außerordentlich hygroskopisch; F. 49–51°. — Durch Reduktion mit Sn u. HCl geht die Base in das *Äthylpropylamin*, $(C_2H_5)(C_4H_9)NH$, über. K_{Pt}, 83–90°; l. in W.; D₂₀ 0,7502; D₂₀ 0,7328. — $(C_2H_5)(C_4H_9)NH \cdot HCl$, Nadeln aus Chlf. F. 226–227,5°. — $[(C_2H_5)(C_4H_9) \cdot NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, Nadelchen; F. 184–186°.

Äthylpropylbensolsulfamid, $(C_2H_5)(C_4H_9)N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, farblose Fl.; D₂₀ 1,1414; D₂₀ 1,1250; l. in Bzl.; unl. in Alkalien. — Das β -Propyl-*sec*-amyhydroxylamin gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl das *Propylamylamin*, $(C_4H_9)(C_6H_{11})NH$. — $(C_4H_9)(C_6H_{11})NH \cdot HCl$, nicht hygroskopische Blättchen aus A. durch Ä.; F. 144 bis 146°. — $[(C_4H_9)(C_6H_{11})NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallinisch aus A. durch Ä.; sintert bei 146°; F. 152–155°. — β -Propyl-*sec*-amyhydroxylamin erhält man auch durch Einw. von Zinkpropyl auf Nitroäthan; das Auftreten von β -Äthylpropylhydroxylamin wurde bei dieser Rk. nicht beobachtet. — β -Äthyl-*sec*-amyhydroxylamin, $C_2H_5 \cdot N(OH)CH(C_2H_5) \cdot C_4H_9$, entsteht neben β -Äthylpropylhydroxylamin durch Zers. des Reaktionsprod. von Äthylmagnesiumjodid und Nitropropan in Ä. mit W. Das HCl-Salz ist ziemlich hygroskopisch; sintert bei 57°, schm. bei 60–63°. — Die Base liefert mit Sn und HCl das *Äthylamylamin*. — $[(C_2H_5)(C_6H_{11})NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, Nadeln aus A. durch Ä.; F. 102–105°. — Das salzsaurer Salz ist nicht hygroskopisch, sintert bei 135°, schm. bei 140–142°. — Das aus dem Amin bereitete *Äthylamylbensolsulfamid*, $(C_2H_5)(C_6H_{11})N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, ist in Alkalien unl.; F. nach dem Umkrystallisieren aus Ä. und A. 57–58,5°. — Vf. hat die Angabe von MOUREU (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 837; C. 1901. I. 1000), daß bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan nur ein Reaktionsprod. entsteht, einer Nachprüfung unterzogen und festgestellt, daß auch in diesem Falle zwei basische Verbb. auftreten: β -Diäthylhydroxylamin und β -Äthyl-*sec*-butylhydroxylamin. Auch bei diesem Vers. wurde in gekühlter Äth. Lsg. gearbeitet, das Reaktionsprod. durch Eiswasser zerlegt. Die höher sd. Fraktionen (150–155°) enthalten das β -Äthyl-*sec*-butylhydroxylamin, das mit dem schon erwähnten Prod. identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3065–83. 6/7. [29/5.] Warschau. Lab. f. Organ. Chemie des Polytechn.) STELZNER.

H. Reitter und Edgar Hess, *Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester*. Veranlaßt wurden die Verss. durch die Absicht von HESS, die Homologen des Orthoäthyläthers des Acetons, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, hinsichtlich ihrer physiologischen Wrkgg. näher zu prüfen. Nach den Unters. von v. Mering (Halle) sind indessen solche nicht zu beobachten. — Die Synthese dieser Verbb. wurde, nachdem Verss. mit naszierendem Orthoameisenester fehlgeschlagen waren, mit Orthoessigester bewerkstelligt unter Verwendung von Acetonitril oder auch des billigeren Benzyleyanids an Stelle der sonst gebräuchlichen wasserfreien Blausäure. — Entgegen den Angaben PINNERS gelingt die Darst. der Orthosäureester auch aus den Nitrilen der Essigsäure und Propionsäure. Ohne Zusatz eines Ketons verläuft die Rk. nach der Gleichung:



Nach PINNERS Vorschriften wurden aus Acetonitril, Äthylecyanid, bezw. Benzylecyanid durch Einw. von HCl auf die gekühlten absol. alkoh. Lsgg. die Chlorhydrate des *Acetiminöthyl*-, des *Propioniminöthyl*- und des *Phenylacetiminöthyläthers* in guter Ausbeute erhalten. — Die weitere Verarbeitung dieser Verbb. zu Orthoketonäthyläthern erfolgte nach den Vorschriften CLAIBENS. *Diäthyläther des Ortho*-

acetons, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Aceton, Phenylacetiminoäthylätherchlorhydrat und A. Kp. 114°. — *Diäthyläther des Orthomethyläthylketons*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Methyläthylketon, Acetiminooätherchlorhydrat und A. Kp. 120°; Kp₁₀₀, 68°. — *Diäthyläther des Orthodiäthylketons*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Diäthylketon, Acetiminooätherchlorhydrat und A. Kp. 154°; Kp₁₀, 49°. — *Diäthyläther des Orthodipropylketons*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Dipropylketon, Acetiminooätherchlorhydrat u. A. Kp₁₁, 69—70°. — Diese Orthoketonäthyläther sind farblose Fl. von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch. — Der bisher aus dem schwer zugänglichen Methylchloroform mit Äthylat bereitete *Orthoessigsäureäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wurde durch Einw. von überschüssigem absol. A. auf Acetiminooätherchlorhydrat gewonnen. Wasserhelle, angenehm riechende Fl.; Kp_{14.5}, 145—146°; Kp₁₀, 41—42°. — *Orthopropionsäureäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Propioniminooätherchlorhydrat und A. Riecht ähnlich wie der Orthoessigester; Kp_{17.5}, 161°; Kp₁₀, 54,2°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3020—25. 6/7. [12/6.] Köln. Chem. Inst. d. Handels-Hochsch.) STELZNER.

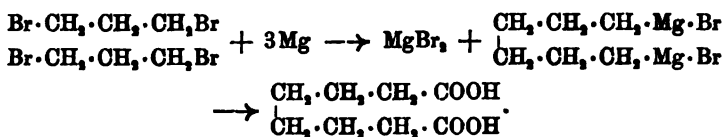
G. Ponzio und G. Charrier, *Methylierung der Oximinoverbindungen*. Bei der Darst. der Methylderivate der Oximinoverbb. mit Jodmethyl bei Ggw. von Natrium-methylat entstehen manchmal nach DUNSTAN und GOULDING (Journ. Chem. Soc. London 71. 573; 79. 620) neben den O-Methyläthern auch die N-Methyläther. Weit leichter und einfacher lassen sich die O-Methyläther der Oximinoverbb. auch der aromatischen Reihe darstellen, wenn man das betreffende Oximinoderivat (1 Mol.) in überschüssiger 30%ig. NaOH-Lsg. (4 Mol.) mit käuflichem Methylsulfat (1½ Mol.) behandelt. (Ausbeute 60—90% an O-Methyläther.)

Experimenteller Teil. *O-Methyläther des Acetoxims*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{NOCH}_3$. B. bei Behandlung der alk. Lsg. des Acetoxims mit Methylsulfat am Rückflußkühler unter Kühlung des Kolbens mit k. W. Bewegliche Fl., Kp_{144.5}, 73° mit den von DUNSTAN u. GOULDING angegebenen Eigenschaften. Liefert beim 1 stdg. Kochen mit 10%ig. HCl am Rückflußkühler Aceton, identifiziert durch das *Semicarbazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{NNHCONH}_2$, F. 187°, u. *α-Methylhydroxylaminchlorhydrat*, $\text{NH}_2\text{OCH}_2\text{HCl}$, F. 149°. Pt-Salz des O-Methyläthers, $[(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{NOCH}_2\text{HCl}]\text{PtCl}_4$, gelbe Prismen. — *O-Methyläther des Methyläthylketoxims*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} : \text{NOCH}_3$, Fl., Kp_{190.5}, 95°, mit A. und Ä. in allen Verhältnissen mischbar, wl. in W., etwas l. in verd. HCl. [Pt-Salz, $(\text{C}_2\text{H}_{11}\text{ONHCl})\text{PtCl}_4$, gelbe Prismen]. Zerfällt mit 10%ig. HCl in *Methyläthylketon*, als *Semicarbazon*, $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{ON}_2$, isoliert, weiße Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 143 bis 144° (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 610, F. 135—136°) und Harsprodd., aus denen statt des erwarteten *α-Methylhydroxylaminchlorhydrats* nur NH_4Cl erhalten wurde. — *O-Methyläther des α-Benzaldoxims*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NOCH}_3$. B. aus der Lsg. des Oxims in 30%ig. NaOH durch Methylsulfat neben etwas Benzaldehyd. Fl. von angenehm aromatischem Geruch, Kp_{118.5}, 196 (PETRACZEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 827, 190—192°), Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONHCl})\text{PtCl}_4$, gelbe Blättchen. — *O-Methyläther des Benzophenonoxims*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{NOCH}_3$. B. aus dem Oxim in überschüssiger 30%ig. NaOH, etwas A. und Methylsulfat neben Benzophenon. Weiße Blättchen (aus Pae.), F. 102° (SPIEGLER, Monatshefte f. Chemie 5. 204, F. 92°). — *O-Methyläther des Camphoroxims*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOCH}_3$. B. aus dem Oxim und Methylsulfat bei Ggw. von überschüssiger NaOH, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 209°. — *O-Methyläther des Isonitroso-camphers*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} : \text{NOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. B. aus dem Isonitrosocampher, konz. NaOH und Methylsulfat. Dicke Blättchen, F. 107°. (Gaz. chim. ital. 37. I. 504—11. 26/5. [Jan.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. G. Blanco, *Über eine neue Methode zur Ringschließung der substituierten Adipin- und Pimelinsäuren*. Wird eine Pimelin- oder Adipinsäure mit Essigsäureanhydrid einige Stunden erhitzt, so geht sie in ihr Anhydrid über; die Umwandlung tritt besonders leicht bei den substituierten Ss. ein. Nimmt man das Erhitzen in einem kleinen Fraktionierkolben vor, so daß die Essigsäure in dem Maße ihrer B. abdestillieren kann, so wird die Reaktionsdauer merklich abgekürzt. Man entfernt sodann den Überschuß an Essigsäureanhydrid im Vakuum und sersetzt das Anhydrid der zweibasischen S. durch langsame Dest. unter normalem Druck. Die Reaktionstemperatur schwankt mit der betreffenden S. zwischen 215 und 240°. Die Ausbeute ist mit Ausnahme von Adipin- und Pimelinsäure selbst, wo sie nur 50%, beträgt, nahezu theoretisch. Die Korksäure liefert außerdem etwas Suberon, so daß das Verf. hier nicht empfehlenswert ist.

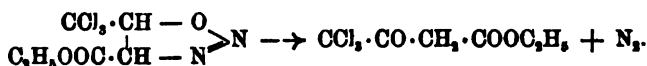
Erhalten wurden auf diese Weise aus Adipinsäure: Cyclopentanon, Kp. 130°; Oxim, F. 56°, aus α -Methyladipinsäure: α -Methylcyclopentanon, Kp. 139°; Semicarbazon, F. 185°, aus β -Methyladipinsäure: β -Methylcyclopentanon, Kp. 143°; Semicarbazon, F. 185°, aus α,α -Dimethyladipinsäure: α,α -Dimethylcyclopentanon, Kp. 143°; Oxim, F. 69°, aus α,α,δ -Trimethyladipinsäure: α,α,δ -Trimethylcyclopentanon, Kp. 152°; Oxim, F. 62°, aus α,δ -Isopropylmethyladipinsäure: α,δ -Isopropylmethylcyclopentanon, Kp. 180°; Semicarbazon, F. 204°, aus β -Methyl- δ -allyladipinsäure: β -Methyl- δ -allylcyclopentanon, Kp. 188°; Semicarbazon, F. 156°, aus Homocampher-säure: Campher, aus Pimelinsäure: Cyclohexanon, Kp. 155°; Oxim, F. 88°, aus β,β -Dimethylpimelinsäure: β,β -Dimethylcyclohexanon, Kp. 173°; Semicarbazon, F. 203°, aus β,β,ϵ -Trimethylpimelinsäure: β,β,ϵ -Trimethylcyclohexanon, Kp. 185°; Semicarbazon, F. 170°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1356—58. [17/6.*]) DÜSTERBEHN.

N. Zelinsky und J. Gutt, *Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen*. In der Absicht, Glutarsäure herzustellen, ließen Vf. auf eine äth. Lag. von Trimethylenbromid Mg-Pulver einwirken. Unter stürmischer Rk. entwich dabei ein Gas, das sich als Trimethylen erwies, dem unbedeutliche Mengen Propylen beigemischt waren. Nach dem Einleiten von CO₂ und Zers. mit W. erhielten sie als Rk.-Prod., allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, Korksäure, Krystalle aus Bzl. + Lg.; F. 140°. — Die Rk. verläuft zweifellos nach folgendem Schema:



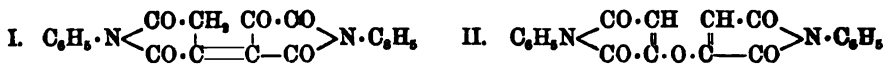
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3049—50. 6/7. [25/6.] Moskau. Lab. f. Org. u. Anal. Chemie d. Univ.) STELZNER.

Fritz Schlotterbeck, *Synthese von β -Ketosäureestern mittels Diazoessigester*. Bereits 1885 erhielten TH. CURTIUS u. E. BUCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2371) den Benzoylessigester aus Benzaldehyd und Diazoessigester. Nachdem Vf. sich überzeugt hatte, daß eine Übertragung dieser Rk. auf andere Aldehyde nicht glückt, machte er die Beobachtung, daß das dem Diazoessigester verwandte Diazo-methan auf negativ substituierte Aldehyde weit lebhafter einwirkte, als auf die nicht substituierten. Bei der weiteren Verfolgung dieses Verhaltens gelang dann die Darst. von γ -Trichloracetessigester aus Chloral und Diazoessigester. Den Reaktionsmechanismus erklärt sich Vf. durch Annahme einer intermediären Furodiasolbildung:

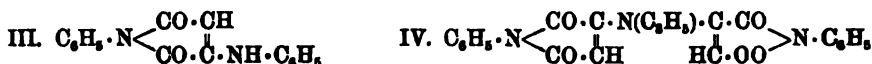


γ-Trichloracetessigester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$, ist eine farblose Fl. von süßlichem Estergeruch. $K_{p_{140}}$ 233–234° (korr.) unter Zers.; $K_{p_{11}}$ 118° (korr.); D_{15}^{20} 1,41. Die Lsg. in A. wird mit FeCl_3 intensiv rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3000–2. 6/7. [20/6.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Zur Frage nach der Konstitution des Xanthoxalanils*. Auf Grund der Tatsache, daß das Xanthoxalanil, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, sich beim Erwärmen mit verd. Alkali leicht zers. unter B. von Dianilacetonitril, hat Vf. (Journ. Chem. Soc. London 89. 1236. 1478; C. 1906. II. 1117) diesem Körper die Struktur I zuge-



geschrieben. Im Gegensatz hierzu betrachten WOHL u. FREUND das Xanthoxalanil als Anhydrid des Oxymaleinsäureanils (II), weil es bei der Digestion mit Anilin in ungefähr gleichen Mengen Anilinomaleinsäureanil (III.) und einen farblosen, hochschm., unl. Körper liefert, der als Anilinodimaleinsäureanil (IV.) aufgefaßt wurde.



Die beiden Autoren sind der Ansicht, daß Formel II. diese Rk. besser erklärt als I., weil nicht anzunehmen sei, daß ein durch C-Bindung entstandenes Kondensationsprod. (I.) durch Anilin bei 100° zerlegt werde. Vf. dagegen findet diese Rk. im Einklang mit Formel I., sobald man vor der eintretenden Spaltung eine Addition von Anilin annimmt; ein solcher Vorgang entspräche ganz dem Verhalten analoger Verb., wie Dicarboxyglutaconsäureester und ungesättigte Ketone. Dem Anilinodimaleinsäureanil von WOHL u. FREUND möchte Vf. eine andere Konstitution zuschreiben, da ein derart zusammengesetzter Körper gefärbt sein müßte. Gegen Formel II. spricht neben dem Verhalten des ähnlich entstehenden Dithioxanthoxalanils auch die Eigenschaft der Verb., in zwei Modifikationen aufzutreten, die ineinander überführbar sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3015–17. 6/7. [18/6.])

STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden*. Beschreibung der Synthese des Octadekapeptids *l-Leucyltriglycyl-l-leucyltriglycyl-l-leucyloctaglycylglycin* (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1754; C. 1907. I. 1785). (Proceedings Chem. Soc. 23. 82 bis 83. [28/3.*]) BLOCH.

H. Kiliani, P. Loeffler und O. Matthes, *Derivate der Saccharine*. *Parasaccharon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3613; C. 1904. II. 1454). $[\alpha]_D = -107,8$ (0,2635 g in 13 ccm W.). — *Ba-Salz der Parasaccharonsäure*, $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Krystallwarzen. — *Mg-Salz*. Rechteckige Krystalle. — *Chininsalze der Saccharine* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1202; C. 1904. I. 1196). Das Drehungsvermögen dieser Salze ist zu wenig charakteristisch, um als Unterscheidungsmerkmal zu dienen. — *Saccharinsäures Chinin*. $[\alpha]_D = -102,6^\circ$ (0,1608 g in 15 ccm W.). — *Isosaccharinsäures Chinin*. $[\alpha]_D = -118,2^\circ$ (0,078 g in 15 ccm W.). — *Metasaccharinsäures Chinin*. Löslichkeit in 50% ig. A. 1:2,5 TL; $[\alpha]_D = -89,5^\circ$ (0,3186 g in 15 ccm W.). — *Parasaccharinsäures Chinin*. $[\alpha]_D = -105,7^\circ$ (0,4038 g in 15 ccm W.). — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2999. 6/7. [17/6.] Freiburg i. B. Univ.-Lab. Med. Abt.) SCHMIDT.

E. Jentys, *Die chemische Natur und die Struktur der Stärke*. Auf Grund ausgedehnter Vers. an Kartoffelstärke folgert Vf., daß die Stärke, die sich in den Pflanzen in Gestalt von Körnern niederschlägt, keine einheitliche chemische Verb. ist, sondern wahrscheinlich ein Gemenge eines reduzierenden Zuckers mit aromatischen, den Gerbstoffen verwandten Substanzen kolloidaler Natur, ähnlich einem Glucosid. Die Stärke der Chloroplasten, der Leukoplasten, und die im Zellinneren vorhandene unterscheidet sich hinsichtlich der chemischen Zus. u. der peripherischen Schichtung. Das Färbevermögen der Stärke gegenüber Jod wird durch die Anwesenheit von aromatischen Stoffen bedingt, die sich zum Teil blau, rot und gelb färben. Die schichtenförmige Lagerung der Stärkekörner ist eine Folge der Abscheidung während der Vereinigung der KW-stoffverb. u. der kolloidalen Tannine. Die B. einer gleichartigen Struktur einschließlich der radiären ist ein physikalischer, kein physiologischer Vorgang. Die rote Stärke der Klebehirse und verschiedener anderer Pflanzen ähnelt in ihrer chemischen Natur der gewöhnlichen Stärke und unterscheidet sich nur durch einen großen Gehalt an Tannin, das durch Jod gerötet wird. Die Umwandlung der Stärke in Zucker ist kein hydrolytischer Prozeß, sondern besteht in einer Trennung des Zuckers von den aromatischen Substanzen, die sich dann bei Ggw. von Jod rot oder gar nicht färben. Säurewrg. bedingt eine Spaltung der Komponenten, Enzyme bedingen eine Trennung. Die Dextrine unterscheiden sich von der Stärke nur durch das Fehlen der sich mit Jod blaufärbenden Substanz. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 203—52. März.)

BRAHM.

H. de Mosenthal, *Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle*. (Fortf. von Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 292; C. 1904. I. 1646.) Bei der mkr. Unters. der *Nitrocellulose* wurden gute Resultate erhalten, wenn diese in Kanadabalsam, aus Bzl. völlig erhärtet, oder 50%ig. A. vorgenommen wurde. Von der Verwendung des Glimmerblättchens oder eines Quarzkeiles wurde im Gegensatz zu HÜBNER u. POPE (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 404; C. 1904. I. 1625) Abstand genommen, wie überhaupt die Best. der Struktureinzelheiten nie im polarisierten Lichte erfolgte, welches nur zur Unterscheidung nitrierter und nichtnitrierter Faser voneinander Anwendung fand. Nitrocellulosen desselben Nitrierungsgrades, aber aus verschiedenem Rohmaterial oder auf verschiedenem Wege dargestellt, zeigen im polarisierten Lichte verschiedene Farben. Die Farbe hängt außerdem von der Vergrößerung u. der Art des Präparierens ab, so daß chemische Veränderungen nicht allein Ursache eines Farbenwechsels sind. Nitrierte *Holcellulose* erscheint im polarisierten Licht blaugrau, depolarisiert aber gelegentlich gar nicht. *Cellulose-triacetat* ähnelt sehr hoch nitrierter Cellulose, während das *Monoacetat* sich wie Cellulose selbst verhält; im gewöhnlichen Licht gleichen beide sehr niedrig nitrierter Cellulose.

Dichtigkeitsbestimmungen wurden im REGNAULTschen Pyknometer von 100 ccm Inhalt in W., A. oder Bzl. ausgeführt. Für Cellulose wurde in W. 1,61, in A. u. Bzl. 1,56—1,58 gefunden. Die Nitrocellulosen verschiedenen Nitrierungsgrades haben praktisch denselben Wert 1,66 in W., so daß also Mol.-Gew. u. Mol.-Volumen proportional sind. Aus den Differenzen der Mol.-Volumina der Baumwolle, der Di- und Trinitrocellulose berechnet sich für den Eintritt von NO₂ der Wert 26,2, der mit dem aus den Atomvolumen berechneten 26,8 gut übereinstimmt. Beim *Glycerin* u. *Glykol* wächst D. mit der Nitrierung, u. zwar so, daß der Eintritt der ersten NO₂-Gruppe stärker erhöhend wirkt als der der zweiten. Die Best. der D. der Nitrocellulose in Leg. ergab fast dieselben Zahlen.

Die Refraktion der Nitrocellulose kann nur indirekt bestimmt werden. Da die Unters. von Legg. in einem PULFRICHschen Refraktometer keine übereinstimmenden Zahlen ergab, wurden Films nach CHWOLSON (Lehrb. der Physik, 1904. II.

381) mit dem ABBÉschen Refraktometer untersucht. Die hierzu erforderlichen Filme müssen vor Feuchtigkeit geschützt eintrocknen, wodurch das Undurchsichtigwerden vermieden wird. An Stelle der Lsg. des Monobromnaphthalins in Aceton wird eine solche in CCl_4 zwischen Film u. bewegliches Prisma als stark brechende Fl. gebracht. Es wird nun gefunden, daß Nitrocellulosen mit mehr als 12,95% N sich deutlich von den übrigen, nicht aber untereinander unterscheiden: 12,95%: n_D 1,5094; bei geringerem N-Gehalt (10,86—12,44%) n_D 1,514. Diese Filme lassen sich denitrieren, wobei n_D bis auf 1,531 steigt; die Dispersion ($n_F - n_C$) ändert sich dabei von 0,0107 (13,5% N) oder 0,01014 (12,95% N) in 0,012315. Der Wert n_D 1,531 ist dann auch tatsächlich die Refraktion der Cellulose selbst, denn Baumwollfasern sind in einem Gemisch von CCl_4 u. Monobromnaphthalin mit dem Brechungsindex 1,531 praktisch unsichtbar. In gleicher Weise kann eine Lsg. von Phenol in Bzl. angewendet werden. Vergleicht man die aus diesem Brechungsverhältnis und D. 1,61 nach der n^2 -Formel berechnete Mol.-Refr. 31,15 mit den aus den verschiedenen Formeln der Cellulose abgeleiteten Zahlen: GREENsche Formel: 33,445; CROSS u. BEVAN: 33,887 und NASTJUKOW: 33,283, so kommt man zu dem Schluß, daß in der Cellulosemolekel keine doppelten Bindungen vorkommen.

Die Best. des optischen Drehungsvermögens ergab im wesentlichen eine Bestätigung der Unterss. VIGNONS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 105; C. 1904. I. 651), wenngleich etwas höhere Werte für die Rechtsdrehung der Nitrocellulose gefunden wurden. Da man aber nur bei sehr geringen Konzentrationen durchsichtige, noch dazu nicht vollständig Lsgg. erhält, so kann man kaum zu konstanten Werten kommen. Außerdem hat die Größe der Drehung und ihre Abhängigkeit von der Konzentration zurzeit keine stöchiometrische Bedeutung. Da die Nitrierung eine symmetrische Rk. ist, so folgt aus der Aktivität der Nitrocellulose die der Cellulose selbst. — Die bisherigen Verss. über die Dialyse einer Lsg. von Nitrocellulose in Aceton durch tierische oder pflanzliche Membrane in Aceton als äußerer Fl. ergeben, daß hierbei eine Fraktionierung nach dem N-Gehalt nicht eintritt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 443—48. 15/5. [8/4.*])

FRANZ.

H. Baumhauer, *Über einige Platindoppelcyanüre, insbesondere diejenigen des Calciums, Strontiums und Bariums. Calciumtetracyanoplatinooctapentahydrat*, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch (bisphenoidische Klasse unsicher), neu ermitteltes Achsenverhältnis 0,89956 : 1 : 0,34943. Daneben noch eine labile Modifikation in schönen, orangefarbenen Nadeln (die anderen, stabilen sind gelb). — *Strontiumtetracyanoplatinooctapentahydrat*, $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Sr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$. Stabile Modifikation. Monokline (prismatische) Tafeln, 0,68500 : 1 : 0,46565. Labile Modifikation, wahrscheinlich mit dem rhombischen Ca-Salz isomorph. U. Mk. sieht man beim Verdunsten sich zunächst Täfelchen des gewöhnlichen Salzes ausscheiden, dann erscheinen prächtig citronengelbe Nadeln wie oben beim Ca-Salz die gelben, die aber während des Wachsens schon in die stabile Modifikation übergehen. — *Bariumtetracyanoplatinooctapentahydrat*, wiederholt gemessen. Vf. fand 0,86928 : 1 : 0,47928, $\beta = 103^\circ 54'$. — *Natriumkaliumtetracyanoplatinooctapentahydrat*. Vf. fand 0,85694 : 1 : 0,47296, $\beta = 95^\circ 5'$. — Die Platindoppelcyanüre von Magnesium und Yttrium der Formel $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, bzw. $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Y} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, haben neben der stabilen noch eine labile Modifikation. Bei der Mg-Verb. sind es farblose, kurze Nadeln mit starker Doppelbrechung, die langsam in die stabilen, roten Krystalle übergehen. Beim Yttriumsalse erscheinen erst gelbe Nadeln, die langsam oder plötzlich in die rote Modifikation übergehen. KÖNIG hatte (Ann. der Physik 19. 495) hier sogar 4 Arten von Krystallen. Mit der Y-Verb. isomorph und derselben auch optisch gleich sind die entsprechenden Verbb. des Gadoliniums und Erbiums, alle drei stehen in nächster Beziehung zum

Magnesiumplatincyantür. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 356—68. 18/6. Freiburg, Schweiz.) ETZOLD.

W. Gössling, *Dialkylbarbitursäuren*. Bericht über die technischen Methoden der Gewinnung. (Chem.-Ztg. 31. 711—12. 17/7.) BLOCH.

E. Artini, *Über die Krystallform einiger Benzolabkömmlinge*. (KÖRNER Darsteller.) 1. *Dinitro-(1,2)-dibrom-(3,5)-benzol*, $C_6H_2(NO_2)_2Br_2$. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,54) oder mit sd. Salpeterschwefelsäure auf Nitro-(1)-dibrom-(3,5)-benzol. F. 84,8°. Trimorph. α monokline Tafeln, 1,4301 : 1 : 1,1901, $\beta = 98^\circ 31'$. D. 2,317. β ist rhombisch, 1,7917 : 1 : 0,5667. D. 2,279. γ ist monoklin, 1,7040 : 1 : 0,5280, $\beta = 93^\circ 33'$. Meist Nadeln. Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {100}. D. 2,274. — 2. *Dinitro-(1,3)-dibrom-(2,4)-benzol*. Durch Lösen von Nitro-(1)-dibrom-(2,4)-benzol in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad. F. 117°. Dimorph. α ist rhombisch, 2,1510 : 1 : 0,6931. Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {100}, D. 2,295. β ist monoklin, 1,1908 : 1 : 1,3805, $\beta = 109^\circ 14'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, D. 2,314. — 3. *Dinitro-(1,2)-dibrom-(3,4)-benzol*. Durch lange Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 100° auf Nitro-(1)-dibrom-(2,3)-benzol. F. 109°. Monoklin, 0,5717 : 1 : 0,6912, $\beta = 116^\circ 19'$. D. 2,375. — 4. *Dinitro-(1,2)-dibrom-(4,5)-benzol*. Neben 1,3,4,5 durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure des Nitro-(1)-dibrom-(3,4)-benzols. F. 115°. Rhombisch, 0,7085 : 1 : 0,4961. D. 2,313. — 5. *Dinitro-(1,4)-dibrom-(5,6)-benzol*. Mit 1,2,3,4 erhalten. F. 156,5°. Monoklin, 1,7263 : 1 : 1,4846, $\beta = 94^\circ 28'$. D. 2,551. — 6. *Dinitro-(1,3)-dibrom-(4,5)-benzol*. Durch Nitrieren des Nitro-(1)-dibrom-(3,4)-benzols oder aus dem Nitro-(1)-dibrom-(2,3)-benzol. F. 71°. Monoklin, 0,8708 : 1 : 0,5683, $\beta = 90^\circ 28'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {101}. D. 2,373. (Rendicenti R. Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano [2] 38. 831—53; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 425—32. 18/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

F. H. Van der Laan, *Quantitative Untersuchungen der Wirkung von Brom auf das Toluol*. I. Historisches. Einfluß der Temperatur auf die Bromierung des Toluols, Einfluß des Lichts, Einfluß von Katalysatoren. II. Reinigung der Grundsubstanzen. *Toluol*, Kp. 110,5°. Brom, jodfrei mit Spuren Cl. *p-Bromtoluol*, F. 28,7°, D⁴. 1,3540. Darst. aus *p*-Toluidin, F. 41°. *o-Bromtoluol*, F. —25,75°, Kp. 178,5—179,5°, D⁴. 1,3720. Darst. aus *o*-Toluidin, das mittels seines Oxalats gereinigt wurde. Acetylverb., F. 109,15°. *Benzylbromid*, Kp₁₀₀. 127°, E. —3,9°, D¹⁷. 1,443, D⁴. 1,3886. Darst. durch Einw. von HBr auf Benzylalkohol. Eine Mischung von 1,4774 g *o*- mit 1,9771 g *p*-Bromtoluol, die also 42,8% *o*-Verb. enthielt, hatte D⁴. 1,3603 in Übereinstimmung mit der Rechnung, die unter der Voraussetzung, daß die D. der Mischung das arithmetische Mittel der D. der Komponenten sei, den Wert 1,3604 ergab.

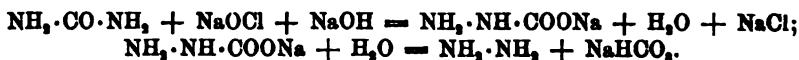
III. *Methode zur Best. von o- und p-Bromtoluol und Benzylbromid in ihren Mischungen*. Das Benzylbromid ließ sich in verd. alkoh. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. zers., das überschüssige $AgNO_3$ aber wurde mit Ammoniumrhodanat nach VOLHARD zurücktitriert. Zur Analysierung von *o*- und *p*-Bromtoluolgemischen versagten chemische Methoden, und Vf. suchte die prozentuale Zus. aus dem E. zu ermitteln. Von dem Toluol, das von der Bromierung her stets beigemischt ist, konnten die Mischungen leicht durch Dest. getrennt werden, wenn man das Destillationsgefäß mit einem Hohlmantel umgab, in dem Amylalkohol zum Sieden erhitzt wurde. Das Benzylbromid entfernte man durch Überführung in sein Additionsprod. mit Dimethylanilin. In folgendem sind die EE. einer Anzahl künstlicher Mischungen von *o*- u. *p*-Bromtoluol gegeben, die Prozentzahlen bedeuten jeweils die Menge der *o*-Verb. im Gemisch: 0%, +26,7%; 11,1%, +20,7%; 18,7%,

+16,3°; 29,1°, +9,7°; 35,5%, +5,5°; 47,0%, -2,7°; 55,7%, -9,7°; 65,1%, -19,8°; 73,7%, -34,9°; 74,3%, -35,3°; 75,3%, -38,2°; 76,8%, -38,3°; 88,8%, -32°; 100,0%, -25,75°. Der eutektische Punkt dieser Mischungen liegt also bei -38,3°. Die Zus. einer beliebigen Mischung der 3 Monobromide des Toluols konnte mit dieser Methode sehr befriedigend ermittelt werden, die Menge des Benzylbromids bis auf 1/2%, die der beiden Bromtoluole bis auf 0,3% genau.

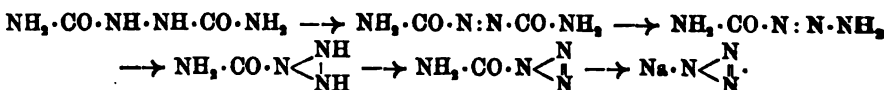
IV. Die *Bromierung des Toluols* unter den verschiedensten Bedingungen führte nach den Unters. der Reaktionsprodd. mittels der eben mitgeteilten Methode zu folgenden Ergebnissen: Der Gehalt an Benzylbromid steigt in der Dunkelheit mit der Temperatur. Die Steigerung ist bei höheren Temperaturen ein wenig stärker als bei niedrigeren. Auf das quantitative Verhältnis von o- u. p-Bromtoluol wirkt die Temperatursteigerung nur wenig ein. Bei 25° entstehen 60%, bei höherer Temperatur höchstens 50% p-Verb. Die B. von polybromierten Verbb. kann man durch Verwendung eines großen Toluolüberschusses verhindern. Unter den Halogenüberträgern wirkt SbBr₃ schwach und begünstigt die B. der kernsubstituierten Verbb. Seine Wrkg. wächst, aber nicht proportional, mit seiner Konzentration. 0,0084 Mol. SbBr₃ auf 1 Mol. Br, vermindert den Gehalt an Benzylbromid bei 50° um 6%, 0,084 Mol. um 26%. AlBr₃ und FeBr₃ wirken bei einer Konzentration von 0,002, bezw. 0,0005 Mol. pro Mol. Br, überhaupt nicht bemerkbar, bei der doppelten Konzentration aber verhindern sie schon jede B. von Benzylbromid. AlBr₃ steigert die Menge o-Verb. im Reaktionsgemisch von 42 auf 44%, FeBr₃ die Menge p-Verb. von 58 auf 63% bei 50°. Al-Hg ist ein sehr energischer Bromüberträger u. läßt das Br im Kerne eintreten. Das Wirksame dabei ist das Al. Roter P begünstigt das Eintreten des Br in die Seitenkette. 31 mg P auf 9,5 g Br steigert bei 50° die Ausbeute an Benzylbromid um 10%.

Für den Einfluß des Lichtes fand Vf., entgegen den bisherigen Anschauungen, daß sich sowohl bei hohen, als auch bei niederen Temperaturen (z. B. 25°) fast ausschließlich Benzylbromid bildet. Die Wrkg. des Lichtes kann aber durch Zusatz von 0,5 g Al auf 3 ccm Br vollständig unterdrückt werden, so daß sich alles Br am Kern substituiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 1-54. Juli.) LEIMBACH.

August Darapsky, *Über eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diasobenzolimids*. (Vgl. DIMBOTH, S. 313.) Nach SCHESTAKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 1; C. 1905. I. 1227) erhält man bei der Best. des Harnstoffs mit Natriumhypochlorit im Sinne der HOFMANNschen Umlagerung als Zwischenprod. Hydrasincarbonsäure, bezw. Hydrasin:

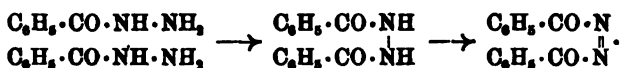


In analoger Weise liefert *Benzoylharnstoff* *Benzhydrasid*. — Die hier stattfindende Verkettung zweier N-Atome auch auf die *Amide der Iminodicarbonsäure*, sowie der *Hydrasinmono- und -dicarbonsäure* zu übertragen, um so zu längeren N-Ketten zu gelangen, war bisher nicht gelungen. — *Biuret*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, liefert unter einseitiger Umlagerung nur Hydrasin, während *Semicarbasid* durch NaOCl schon in der Kälte unter stürmischer N-Entw. völlig gespalten wird. *Hydrasodicarbonamid* geht über *Asodicarbonamid*, *Triasencarbonsäureamid*, das entsprechende *Cyclotriasen* und *Carbaminsäureamid* in *Stickstoffnatrium* über:



In ähnlicher Weise erhält man aus *Phenylsemicarbasid*, bezw. *Phenylasocarbon-*

amid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, neben geringen Mengen Azobenzol, das *Phenylamid* oder *Diasobenzolimid*, $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} N \\ \parallel \\ N \end{smallmatrix}$. Daß hierbei Diazobenzolamid als Zwischenprod. angenommen werden muß, wird bestätigt durch die oben zitierten Versuche von DIMROTH. Das gleiche Verhalten zeigen die *Semicarbaside*, bzw. *Azocarbonamide* aus *p-Methyl-*, *p-Nitro-*, *p-Bromphenylhydrasin* und β -*Naphthylhydrasin*. Anders reagiert *Benzylsemicarbasid*, das bekanntlich als asymmetrisch-sekundäres Hydrasin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH_2)NH_2$, zu betrachten ist. Ebenso ergab *Benzoylsemicarbasid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weder das erwartete Benzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3$, beziehungsweise $Na \cdot N_3$, noch ließ es sich durch $KMnO_4$ zu Azocarbonamid oxydieren. — Nach den gemachten Erfahrungen scheint die Regel zu bestehen, daß nur solche Derivate des Semicarbasids durch alk. Natriumhypochloritlag. in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen. — *Primäre aromatische Säurehydraside* geben, je nach den Bedingungen, verschiedene Resultate. So liefert *Benzhydrasid* *Benzalhydrasid*, welche Verb. wohl primär gebildetem Benzaldehyd ihre Entstehung verdankt; unter anderen Bedingungen geht das Benzhydrasid unter Vereinigung zweier Moleküle u. Abspaltung von Hydrasin in *Dibenzhydrasid* und *Azodibenzoyl* über:



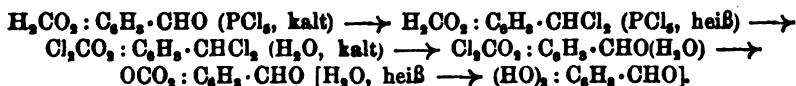
Stickstoffwasserstoffsäures Na wurde aus Hydrazodicarbonamid oder Azodicarbonamid, $NaOH$ u. Natriumhypochloritlag. nach GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2753; C. 1902. II. 628 unter Kühlung zu ca. 9% erhalten. — *Diasobenzolimid*, entstand aus Phenylsemicarbasid, $NaOH$ u. Natriumhypochloritlag. (neben Azobenzol). Hellgelbes Öl; Kp_{14} . 59°; explodiert heftig bei raschem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3033—39. 6/7. [22/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

F. Rorive und B. Tollens, *Über die Diphenylhydrazone der Toluylaldehyde*. MAURENBRECHER beschrieb vor einiger Zeit die Diphenylhydrazone der 3 Toluylaldehyde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3583; C. 1907. I. 18). Da die verwendeten Aldehyde nicht selbst bereitet waren, haben Vf., durch Oxydation der verbliebenen Substanzproben zu den zugehörigen SS., nunmehr festgestellt, daß es sich tatsächlich um o-, m- und p-Toluylaldehyd handelte. Die gereinigten SS. besaßen die F.F. 104, 110,5 und 180°. Das neu hergestellte *m-Toluylaldehyddiphenylhydrason* zeigt den F. 74°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3107. 6/7. [4/6.])

STELZNER.

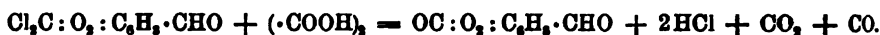
Hermann Pauly, *Überführung von Piperonal in den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds*. Vf. hat versucht, das billige Piperonal, möglichst mit Umgehung des teuren Protocatechualdehyds, direkt in das cyclische Carbonat überzuführen durch Verwandlung der Gruppe $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ in $\begin{array}{c} \text{---O---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{O} \end{array}$. Direkte Oxydationsversuche schlugen fehl; dagegen führte der Weg über das Dichlorpiperonal zum Ziel:



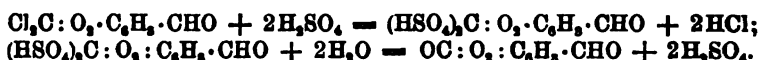
Durch kochendes W., wie es FITTIG und REMSEN anwendeten, geht die Zers. des Dichlorpiperonals weiter als beabsichtigt. Dagegen gelingt es, den cyclischen

48*

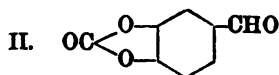
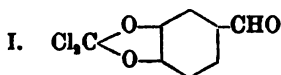
Kohlensäureester zu fassen, wenn man das W. in maskierter Form oder indirekt einwirken läßt. Das gelingt nach dem Verf. von ANSCHÜTZ mit wasserfreier Oxalsäure:



Diese Umsetzung verläuft bei 130°; für die ebenfalls gut geeignete *Ameisensäure* genügt eine Temperatur von 80–90°; für *Bernsteinsäure* eine solche von 170°; es resultiert Bernsteinsäureanhydrid. — Schließlich gelingt die Umsetzung noch durch Einw. von *kons. H₂SO₄* u. *Wasser* nacheinander. Der noch nicht ganz aufgeklärte Rk.-Mechanismus dürfte, da ein beim Kochen unbeständiges Zwischenprod. beobachtet wurde, etwa nach folgendem Schema verlaufen:



Dichlorpiperonal (I.) entsteht durch Einw. von Piperonal auf feingepulvertes PCl_5 . Das Reaktionsprod. muß sehr gut ausgewaschen und schließlich peinlichst getrocknet werden. Daß FITTIG u. REMSEN diesen Körper nur in unreinem, leicht zersetzlichem Zustande erhielten, ist auf Außerachtlassung dieser Bedingung zurückzuführen. Krystalle aus Chlf.; F. 96–97° (korr.); Kp_{15} , 178° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton; l. in Chlf.; wl. in W. und Bzl. Ist im reinen Zustande, vor Feuchtigkeit geschützt, unbeschränkt haltbar. — *Protocatechualdehydcarbonat* (II.). Darst. am

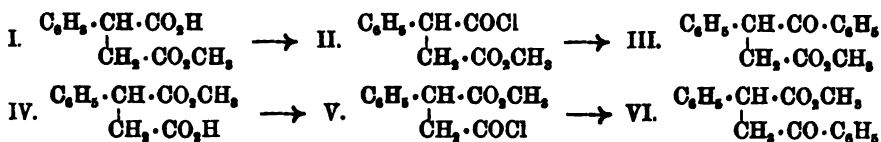


bequemstem nach der Oxalsäuremethode. Rhombische (HEIMBUCHER) Krystalle aus heißem Toluol; F. 124° (korr.); Kp_{15} , 162° (korr.); Kp , 289°. Besitzt in der Wärme schwachen Vanillegeruch. Ll. in A., Eg., Chlf.; wl. in W., Ä., CCl_4 u. Bzl.-KW-stoffen. Durch sd. A. findet halbseitige Aufspaltung der Estergruppe statt, dergleichen durch substituierte Amine. Sd. W. spaltet die CO_2 quantitativ ab. Konz. SS . gegenüber ist der Körper recht beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3096 bis 3100. 6/7. [25/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

P. N. Van Eck, *Bei einigen Abkömmlingen der Salicylsäure beobachtetes Leuchten*. Werden *Salophen*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_2\text{H}_5$, oder *Salacetol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, auf einer Glasplatte mit einer papierenen Fläche gerieben, so leuchten sie im Dunkeln und wirken auf die photographische Platte. Die übrigen untersuchten Derivate der Salicylsäure, *Salicin*, *Salipyrin*, *Salol*, *Salinaphthol*, *Aspirin* und *Salicylsäure* selbst besitzen die Eigenschaft nicht. (Pharm. Zentralhalle 48. 615–17. 25/7.; Chemisch Weekblad 4. 539–42. 17/8. Juli. Utrecht.) MEISENH.

Richard Anschütz, *Über Ester- und Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure*. Die Arbeit hat den Zweck, bei der *Phenylbernsteinsäure* den Einfluß des negativierenden Phenyls auf die Acidität des mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Carboxyls zu untersuchen (s. S. 136). Sie bringt eine Wiederholung der von CARL HAHN in dessen Dissertation (Bonn 1902) mitgeteilten Vers., und zwar zum Teil mit anderen Resultaten. Die Konstitution der beiden Phenylbernsteinsäuremethylester-säuren konnte durch die Kondensation ihrer Chloride mit Bzl. mit Hilfe von Aluminiumchlorid bewiesen werden, indem die β -Methylester- α -säure (I.) *Desyllessig-säuremethylester* (III.), die α -Methylester- β -säure (IV.) dagegen *Phenylphenacylessig-säuremethylester* (VI.) lieferte. Die Konstitution der Phenylbernstein- β -methylester-säure u. der Phenylbernstein- α -amid- β -säure konnte durch ihre Darst. aus β -Phenyl- β -cyanpropionsäure erbracht werden. Hiernach konnten alle halbseitigen Rkk. der

Phenylbernsteinsäure aufgeklärt werden. Durch halbseitige Verseifung des Phenylbernsteinsäuredimethylesters entsteht, wie nach den Erfahrungen bei den Mesaconsäureestern zu erwarten war, die schwächer saure α -Methylester- β -säure. Beim Behandeln des Phenylbernsteinsäureanhydrids mit Methylalkohol und bei der halb-



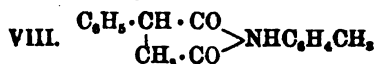
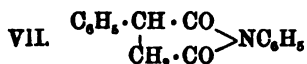
seitigen Veresterung der Phenylbernsteinsäure entsteht ein Gemisch von ca. 25% α -Methylester- β -säure und 75% β -Methylester- α -säure. Bei der Einw. von NH_3 und Aminen auf das Anhydrid entsteht die β -Amid- α -säure. Bei der Aufspaltung des Anhydridringes durch NH_3 oder Amine verbindet sich das Amidyl mit dem Carbonyl der schwächeren Carboxylgruppe.

Über die Umwandlung der Phenylcyanpropionsäure und ihres Methylesters in Phenylbernstein- α -amid- β -säure u. Phenylbernstein- β -methylester- α -säure. (Mitbearbeitet von Paul Walter.) *Phenylbernstein- α -amid- β -säure*, $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus 5 g Phenylcyanpropionsäure (Kp_{10} , 215–218°, F. 150°) in 15 g konz. H_2SO_4 bei 12-stünd. Stehen. Weißes Pulver mkr. tafelförmiger Krystalle aus W.; F. 158–159°; wl. in Bzl. und Chlf., ll. in A., zwl. in W. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NAg}$. Weißes Pulver. — *Phenylcyanpropionsäuremethylester*, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$. Aus 40 g Benzalmalonsäuremethylester (F. 44–45°, Kp_{10} , 170–171°) in 600 ccm Methylalkohol und 12 g KCN in 60 ccm W. bei 50° (7 Stdn.) Krystalle aus Methylalkohol; F. 55°, Kp_{10} , 155–159°; ll. in Bzl. und Ä., zwl. in A., swl. in k. W. und PAe. Sternförmig gruppierte Nadelchen aus Bzl. + PAe. Prismatische Krystalle aus A. oder Methylalkohol. — *Phenylbernstein- α -amidsäure- β -methylester*, $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$. Aus 3 g Phenylcyanpropionsäuremethylester in 9 g konz. H_2SO_4 bei 6-stünd. Stehen. Krystalle aus W.; F. 145°; ll. in den organischen Lösungsmitteln außer Ä. und PAe. Derselbe Ester entsteht aus dem Ag-Salz der α -Amidsäure mit CH_3J . — *Phenylbernstein- β -methylester- α -säure*, $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Aus 1 g α -Amidsäure- β -methylester in 6 g konz. H_2SO_4 und Natriumnitrit in einer Kältemischung. Krystalle aus W.; F. 92°.

Über die Bildung der Phenylbernsteinmethylestersäuren u. ihrer Chloride. (Mitbearbeitet von Carl Hahn u. Paul Walter.) Zur Darst. des Ausgangsmaterials wurde aus Phenyllessigsäure (54 g), rotem Phosphor (3 g) und Brom (104 g) durch Erwärmen und Behandeln des Prod. mit A. *Phenylbromessigester* (Kp_{10} , 150–152°) dargestellt und mit Natriummalonsäureester zu *Phenyläthantricarbonsäuredimethylester* (Krystalle aus verd. A.; F. 45°) umgesetzt. Dieser (175 g) wurde mit 100 g KOH in 150 ccm W. verseift. Das Prod. liefert beim Erhitzen auf 180° *Phenylbernsteinsäure*. Krystalle aus W.; F. 167°. — *Phenylbernsteinsäuredimethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$. Durch mehrstündiges Kochen der S. mit 5%ig. methylalkoh. HCl. F. 57–58°, Kp_{10} , 160–162°. — *Phenylbernsteinsäureanhydrid*. Durch Kochen der S. mit Acetylchlorid; F. 53–54°. — *Phenylsuccinylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Aus der S. oder dem Anhydrid mit PCl_5 . Farblose Fl.; Kp_{10} , 150–151°. Verseift man den Dimethylester halbseitig durch Stehenlassen mit der äquimolekularen Menge KOH in Methylalkohol, so entsteht *Phenylbernstein- α -methylester- β -säure*, $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Nadeln aus PAe. oder W.; F. 103°. Die beiden *Phenylbernsteinmethylesterchloride* wurden aus den Methylestersäuren (5 g) durch Erwärmen mit PCl_5 (3,3 g) dargestellt, jedoch nicht in reinem Zustande isoliert.

Über die isomeren Phenylbernsteinamid-, -anilid-, -p-toluidid- u.

-piperididsäuren. (Mitbearbeitet von Carl Hahn u. Paul Walter.) *Phenylbernstein-β-amid-α-säure*, $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$. Das NH_4 -Salz entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in die äth. Lag. des Anhydrids. Krystalle aus W.; F. 144–145°; swl. in Bzl. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{Ag}$. Weißer, käsiger Nd. — *Phenylbernstein-β-amidsäure-α-methylester*, $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOCH}_3$. Aus dem Ag-Salz der β-Amid-α-säure mit CH_3J oder aus dem Chlorid der α-Methylester-β-säure in Ä. mit trockenem NH_3 . Krystalle aus verd. Methylalkohol; F. 119°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und h. W. Verwandelt man das durch halbseitige Veresterung der Phenylbernsteinsäure oder durch Addition von Methylalkohol an das Anhydrid entstehende Gemisch von Methylestersäuren (s. Einleitung) über die Chloride in das Gemisch der Amidsäuremethylester, so kann man diese durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. trennen. — *Phenylbernstein-β-anilid-α-säure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$. Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid in Chlf. mit Anilin. (Identisch mit der Säure von HANN u. LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London 85. 1367; C. 1904. II. 1646, der aber dort fälschlich die Formel einer α-Anilid-β-säure zuerteilt wird.) Krystalle aus Methylalkohol; F. 169–170°. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Ag}$. — *Phenylbernsteinsäure-β-anilid-α-methylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOCH}_3$. Aus dem Chlorid der α-Methylestersäure mit Anilin oder aus dem Ag-Salz der β-Anilidsäure mit CH_3J . Weiße Nadeln aus Ä.; F. 149°. — *Phenylbernstein-α-anilid-β-säure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus ihrem Methylester (s. weiter unten) durch Verseifung mit der berechneten Menge KOH. F. 175°. Führt man das schon mehrfach erwähnte Gemisch der beiden Methylestersäuren über die Chloride in die Methylesteranilide über, so erhält man durch fraktioniertes Lösen in Ä. als leichter l. Anteil *Phenylbernsteinsäure-α-anilid-β-methylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$. Krystalle aus verd. Methylalkohol; F. 96°. — *Phenylsuccinylanil* (VII.) entsteht aus beiden Phenylbernsteinanilidsäuren beim Erwärmen mit Acetylchlorid; F. 138°. — *Phenylbernsteinsäuredianilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONHC}_6\text{H}_5$. Aus Phenylsuccinylchlorid (7,5 g) in Ä. mit Anilin (6 g); F. 222°; unl. in Ä. und Bzl., swl. in A. u. Chlf., ll. in konz. H_2SO_4 . — *Phenylbernstein-β-p-toluidid-α-säure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$. Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid mit p-Toluidin oder aus dem Methylester der β-Toluididsäure durch Verseifung; F. 168 bis 169°. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Ag}$. — *Phenylbernsteinsäure-β-p-toluidid-α-methylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOCH}_3$. B. aus dem Chlorid der α-Methylestersäure mit p-Toluidin oder aus dem Ag-Salz der β-Toluididsäure mit CH_3J ; F. 118°. — *Phenylbernstein-α-p-toluidid-β-säure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus ihrem Methylester (s. unten) durch Verseifung; F. 175°. — *Phenylbernsteinsäure-α-p-toluidid-β-methylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$. Aus dem Gemisch der beiden Methylesterchloride mit p-Toluidin. Leichter l. in Äther als das gleichzeitig entstehende Isomere. Krystalle aus Methylalkohol, F. 118°, wie der des Isomeren. F. des Gemisches beider 105°. — *Phenylsuccin-p-tolil* (VIII.). Aus

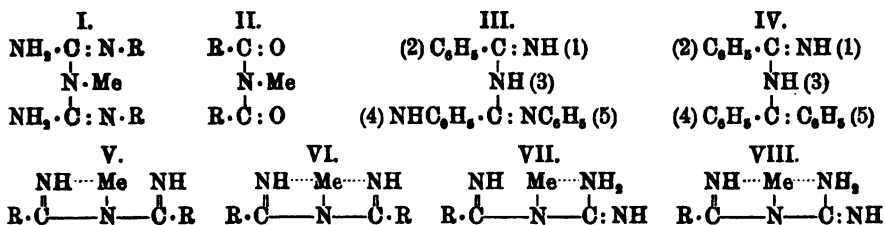


den beiden Toluididsäuren mit Acetylchlorid oder aus Phenylbernsteinsäureanhydrid beim Erhitzen mit p-Toluidin; F. 139°. — *Phenylbernstein-β-piperidid-α-säure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$. Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid in Chlf. mit Piperidin. Weiße Nadelchen aus verd. A.; F. 95°. — $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Ag}$. — *Phenylbernsteinsäure-β-piperidid-α-methylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOCH}_3$. Aus dem Chlorid der α-Methylestersäure. Monokline Krystalle aus Ä. oder PAa.; F. 109°. — *Phenylbernstein-α-piperidid-β-säure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus ihrem Methylester (s. unten); F. 165°. Schwerer l. als die isomere S. *Phenylbernsteinsäure-α-piperidid-β-methylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$. Aus dem

Chlorid der β -Methylestersäure oder aus dem Gemisch beider Methylestersäurechloride mit Piperidin. Ist bedeutend leichter löslich in Ä. und A. als die isomere Verb.; F. 97°.

Synthesen der Desylessigsäure und der Phenylphenacylessigsäure aus Phenylbernsteinsäure. (Mitarbeitet von Paul Walter.) Löst man 5 g reines Phenylbernsteinsäure- β -methylester- α -chlorid in 50 ccm trockenem Bzl. und setzt allmählich 5 g Aluminiumchlorid zu, so entsteht *Desylessigäuremethylester* (β -Phenyl- β -benzoylpropionsäuremethylester) (III.). Krystalle aus Methylalkohol; F. 49°. In gleicher Weise entsteht aus Phenylbernsteinsäure- α -methylester- β -chlorid *Phenylphenacylessigsäuremethylester* (α -Phenyl- β -benzoylpropionsäureester) (VI.). Weiße Krystalle aus Methylalkohol; F. 104°. (LIEBIGS Ann. 354. 117—51. 24/6. [15/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Ley u. F. Müller, *Über zwei neue Klassen Metallsalze bildender Imidbasen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.* Ein Vergleich der Biguanide (I.) mit den Säureimiden (II.) macht es sehr wahrscheinlich, daß in den Metallsalzen beider Verbindungsklassen das Metall an Stelle des H der zentralen Imidgruppe steht, wofür noch ein direkter Beweis erbracht wird. Im Biguanid lassen sich sowohl eine als auch beide NH_2 -Gruppen durch eingliedrig-neutrale Radikale, z. B. Phenyl ersetzen, ohne daß das zentrale H-Atom seiner Substituierbarkeit durch Schwermetalle verlustig geht. Diese Phenylverbb. leiten sich vom Guanylformamid u. Biformamid ab u. sind als *2,4,5-Triphenylguanylformamid* (III.) u. *2,4,5-Triphenylbiformamid* (IV.) zu bezeichnen. Beide Verbb. sind ausgesprochene



Basen, die in wss. Lsg. nicht hydrolysierte Chlorhydrate liefern u. zugleich wenig diazotisierte und sehr beständige Schwermetallsalze von abnormer Farbe bilden. Die Salze vertragen Erwärmen mit NaOH , werden aber durch SS . leicht zersetzt (Unterschied von den Metallverbb. der Biguanidbasen). Biformamide u. Guanylformamide stellen sich also als amphotere Elektrolyte dar, bei denen vornehmlich die Basennatur ausgebildet, die Säurefunktion aber im Vergleich dazu sehr schwach ist.

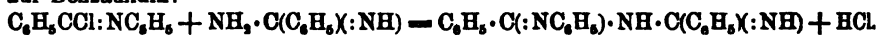
In den Metallverbb. der beiden Imidbasen liegen innere Metallkomplexsalze vor, die zwei-, resp. einwertigen Gruppen $(: \text{NH})(: \text{N} \cdot \text{R})$, resp. $(\text{NH} \cdot \text{R})(\text{NH}_2)$ üben auf das an N gebundene Metall noch eine gewisse Anziehung (etwa im Sinne von WERNERS Nebenvalenzen) aus; für die Biformamidsalze würden Formel V. u. VI., für die Guanylformamidsalze VII. u. VIII. in Betracht kommen:

Diese Formeln sollen die Beständigkeit und die den Lsgg. der Salze eigene Lichtabsorption plausibel machen. Ähnliche Formeln sind auch für die Biguanidmetallverbb. aufzustellen.

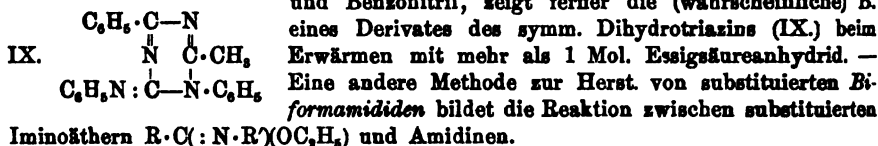
Die neuen Verbb. entstehen nach zwei sehr allgemeiner Anwendung fähigen Methoden: 1. Durch Kondensation von Carbodiphenylimid mit Benzamidin (in äth. Lösung):

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NC} : \text{NC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(: \text{NH}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}(: \text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{NH}$.
 Aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Benzamidin entsteht eine Verbindung

(vielleicht Triasinderivat) $C_{22}H_{22}N_6$. — 2. Durch Einw. von Benzanilidimidchlorid auf Benzamidin:



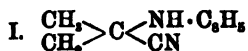
Daß in der Tat Verb. mit der Atomgruppierung $C \cdot NH \cdot C$ vorliegen, zeigt der Abbau der Guanylformamididbase (mittels alkoh. KOH) zu Diphenylguanidin



Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *2,4,5-Triphenylguanylformamidid*, $C_{30}H_{21}N_4$ (III.); schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 142°, l. in A., Chlf. und Bzl. mit stark gelber Farbe, die alkoh.-wss. Lsg. reagiert schwach alkal. — $C_{30}H_{21}N_4Cl$; weiße Nadeln, F. 252° unter Zers.; wl. in k. W., ll. in A. — Sulfat, farblose, lange Nadeln. — Schwermetallsalze; entstehen aus den freien Imidbasen u. Metallacetaten. — $C_{40}H_{24}N_2Co$; gelbe Krystallmasse, ll. in Chlf. mit rotbrauner Farbe, l. in Bzl., kaum l. in A. — $C_{40}H_{24}N_2Cu$; fast weiße, nadelförmige Krystalle, swl. in A., Chlf., Bzl. u. Essigester. — Ni-Salz; gelbrote, fleischfarbene Nadeln, l. in Bzl. mit rotbrauner Farbe. — Verb. $C_{22}H_{15}N_4$ (IX.); gelbe, blätterige Krystalle, ll. mit tief rotgelber Farbe in Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in k. A. — HCl-Salz, kompakte Nadeln. — Verb. $C_{22}H_{15}N_6$; gelbe Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 236°, wl. in A. und Ä., ll. in h. Bzl. u. Chlf., ll. in konz. H_2SO_4 ohne Zers.; reagiert nicht mit Kupfer- u. Kobaltacetat; wird beim Kochen mit alkoh. KOH nicht gespalten. — HCl-Salz; farblose Nadeln. — *2,4,5-Triphenylbiformamidid*, $C_{30}H_{21}N_2$ (IV.); schwach gelbliche Krystalle (aus A. oder Essigester + Lg.), F. 152°, ll. in A., Bzl. und Essigester mit satter, gelber Farbe, wl. in W. und Lg. — $C_{30}H_{21}N_2 \cdot HCl$; fast farblose Nadeln (aus A.), F. 250° unter Zers. — $(C_{30}H_{21}N_2)_2Ca$; braune, nadelförmige Krystalle; ll. in Chlf. u. Bzl., unl. in Essigester und A. — $(C_{30}H_{21}N_2)_2Ni$; gelbe, seidglänzende, unl. Krystalle. — Co-Salz; gelbe Krystalle, l. in A. und Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2950–58. 22/6. [3/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

A. Mulder, *Über das α -Anilinoisobuttersäurenitril und einige seiner Abkömmlinge*. Das von TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2039) aus Acetoncyanhydrin u. Anilin erhaltene *Anilinoisobuttersäurenitril* ist die α -Verbindung (I), weil bei der Reduktion mittels Na in alkoh. Lsg. Isopropylanilin entsteht. Wenn aber nach den Unterss. von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2326; 30. 2314; C. 92. II. 469; 97. II. 1048) die aus dem Nitril bei der Verseifung entstehende S. das Radikal $NH \cdot C_6H_5$ in β -Stellung hat (II.), so muß bei der Verseifung eine Umlagerung erfolgt sein.



α -Anilinoisobuttersäurenitril. B. Durch Zusatz von Anilin zu einer Mischung von Aceton und Blausäure. Aus w. PAe. farblose Nadeln. Bei einem Überschuß von Aceton erhält man die Substanz ohne weiteres sehr rein mit fast theoretischer Ausbeute und F. ca. 90°. Bei der Reduktion von 40 g Nitril in 100 g A. mit 25 g Na entsteht neben Anilin *Isopropylanilin*, das, mit w. HNO_3 (D. 1,50) behandelt, weiße Nadelchen von *Isopropyl-2,4,6-trinitrophenylnitramin*, F. 107°, liefert. *α -2,4-Dinitranilinoisobuttersäurenitril*, $C_{10}H_{10}O_4N_4$. B. Aus 20 g α -Anilinoisobuttersäurenitril mit 100 ccm HNO_3 (D. 1,40) in ziemlich heftiger Rk. Ausbeute 18 g. Aus

Eg. Krystalle, F. 157°, ll. in w. Essigsäure, w. Benzin, in Aceton und Chlf., wl. in w. A., unl. in W. Mit konz. H_2SO_4 entsteht in 12 Stunden durch direkten Zerfall unter Aufnahme von H_2O 2,4-Dinitranilin, kleine, gelbe Krystalle, F. 177–178°, und 2,4-Dinitranilinoisobuttersäureamid, gelbe Blättchen, F. 155°. — *Phenylnitrosoaminoisobuttersäureamid*, $C_8H_{11}O_3N_2$. B. Beim Zusatz einer wss. Lsg. von $NaNO_2$ zu einer Lsg. von Anilinoisobuttersäurenitril in HCl. Farblose Nadelchen, F. 141 bis 142°. Wl. in k., ll. in w. W., sl. in A. Der Körper gibt die LIEBERMANNsche Rk., und bei der Reduktion mit Sn und HCl wird das Amid zurückgebildet. — 2,4-Dinitranilinoisobuttersäureamid, $C_{10}H_{11}O_5N_4 = C_6H_5(NO_2)_2NH \cdot C_4H_7ONH_2$. B. Aus 20 g α -Anilinoisobuttersäureamid, 50 ccm Essigsäure und 150 ccm HNO_3 (D. 1,40). Ausbeute 14 g. Gelbe Krystallplatten, F. 155–156°, sl. in k., sl. in w. A., Aceton, Essigsäure, wl. in Chlf. und w. Benzin, unl. in W. Aus seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 wird es mit W. unverändert ausgefällt. — 2,4-Dinitranilinoisobuttersäure, $C_{10}H_{11}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot COOH[NH \cdot C_4H_7(NO_2)_2]$. B. Bei der Verseifung von 15 g des Nitrils mit 300 ccm konz. HCl durch 24-stdg. Erhitzen. Ausbeute 9 g. Reinigung durch Auswaschen mit wss. Ammoniak und Ausfällen mit konz. HCl. Hellgelbe Blättchen, F. 190–191° unter leichter Zers. von ca. 175° an, sl. in Aceton und Essigsäure, l. in Ä., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in PAc. u. in W. Aus seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 wird es durch W. unverändert ausgefällt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 180–87. Juli 1907. [Des. 1906.] Utrecht. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.)

LEIMBACH.

Aristides Kanitz, Die Affinitätskonstanten des Tyrosins und des Phenylalanins. In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Affinitätskonstanten des Histidins, Arginins u. Lysins (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 476; C. 1906. I. 1779) bestimmt Vf. nunmehr den Hydrolysegrad α der Hydrochloride und Natriumsalze des Tyrosins und Phenylalanins, woraus sich die erste Dissoziationskonstante k_1 nach der Formel:

$\frac{(1 - \alpha) v}{x^2} = \frac{k_1}{k_2}$ berechnen läßt (v = Volumen, das 1 Mol. des primären Salzes

enthält, k_2 = Ionenprod. des W.). Setzt man für $(1 - \alpha)$ den nichthydrolysierten Molbruchteil des normalen Salzes, so erhält man die zweite Dissoziationskonstante der zweibasischen S., bezw. zweisäurigen Base. Die Versuche wurden mittels der Leitfähigkeitsmethode ausgeführt und der Hydrolysegrad nach der Formel:

$\alpha = \frac{M_0 - \mu_0}{\mu_{HCl} - \mu_{NaOH}}$ ausgerechnet. (M_0 = Mol-Leitfähigkeit bei der Verdünnung v ,

μ_{HCl} = Mol-Leitfähigkeit der HCl, bezw. NaOH bei derselben Verdünnung,

μ_0 = Leitfähigkeit des primären Salzes für den Fall, daß es nicht hydrolysiert wäre.) Bei der Berechnung von α aus der Leitfähigkeit des Dinatriumsalzes wird

die Formel: $\alpha = \frac{M_0 - \mu_0}{(\mu_{NaOH} + \mu_1) - \mu_0}$ (μ_1 = Mol-Leitfähigkeit des nichthydrolysierten einwertigen Salzes, welches bei der Hydrolyse des zweiwertigen entsteht), angegeben.

Bei 25° wurden folgende Werte ermittelt:

Dissoziationskonstanten des Tyrosins.

Erste Säuredissoziationskonstante	k_1	4	$\times 10^{-9}$
Zweite Säuredissoziationskonstante	k_2	4	$\times 10^{-10}$
Basedissoziationskonstante	k_b	2,6	$\times 10^{-12}$

Dissoziationskonstanten des Phenylalanins.

Säuredissoziationskonstante	k_1	2,5	$\times 10^{-9}$
Basedissoziationskonstante	k_b	1,3	$\times 10^{-12}$

Die einzelnen, diesen Werten zugrunde liegenden Leitfähigkeitsdaten sind im Original einzusehen. (PFLÜGERS Arch. 118. 539—46. 12/7.) LOB.

Otto Cohnheim, *Das Verhalten der Hippursäure zu Erepsin*. Hippursäure wird von Erepsin nicht angegriffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 526. 3,8. [21/6.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) ROMA.

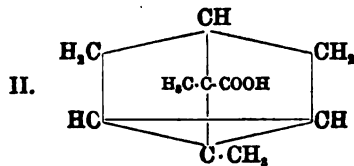
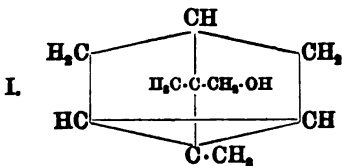
N. Zelinsky u. J. Gutt, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Hexahydrobenzaldehyds*. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. geht das *Cyclohexylcarbinol* in *Hexahydrobenzaldehyd* über. Die Reinigung erfolgt über die Disulfitverb. Im CO_2 -Strom destilliert, zeigt es den Kp. 157—158°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_2$; F. 173—174°. — *Hexahydrobenzaldoxim*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, Nadeln aus Lg.; F. 90—91°; all. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Hydrochlorid schm. bei 107—108° unter Zers. — *Metahexahydrobenzaldehyd*, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2$, bildet sich aus der monomolekularen Form allmählich bei mehrjährigem Aufbewahren oder, wie WALLACH beobachtete (LIEBIGS Ann. 347. 336; C. 1906. II. 599) sehr rasch unter dem Einflusse von SS. Krystalle aus Lg.; F. 202°. — *Leukobase des Hexahydromalachitgrüns*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3$, durch 3 bis 4 stdg. Erhitzen von Hexahydrobenzaldehyd u. Dimethylanilin bei Ggw. von ZnCl_2 auf 100°. Nadeln aus A.; F. 148—139°. — Bisher ist es nicht gelungen, aus der Leukobase den Farbstoff zu gewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3050—53. 6/7. [25/6.]. Moskau. Lab. f. org. u. Analyt. Chem. d. Univ.) STELZNER.

N. Zelinsky u. B. Arzibachew, *Über Hexahydrophenylglykokoll*. Daß die von ZELINSKY und STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1722; C. 1906. II. 41) zur Gewinnung von α -Aminosäuren vorgeschlagene Methode auch bei den am N substituierten Aminosäuren Anwendung finden kann, haben Vff. nachgewiesen durch Darst. des Hexahydrophenylglykokolls. Die Methode wurde hierbei nur insofern modifiziert, als statt NH_4Cl das Chlorhydrat der betreffenden Base in Rk. gebracht wurde. — *Cyclohexylaminocetonitrilchlorhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}\cdot\text{HCl}$. Zu in wenig W. gelösten salzsaurem Cyclohexylamin, 40%iger Formaldehydlsg. und Ä. gibt man allmählich unter Kühlung eine wss. Lösung von HCN und schüttelt 4 Stdn. lang; beim Einleiten von HCl in die getrocknete Ä.-Lsg. fällt dann das Chlorhydrat aus. Seideglänzende Krystalle aus A. + Essigester; F. 193—194° unter Zers.; wird zwischen 176 und 193° rötlich. — Durch Verseifen mit konz. HCl und Reinigen über das Pb-Salz erhält man das *Hexahydrophenylglykokoll*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, schneeweiße Drusen aus A.; F. 227—228° unter Zers. Reduziert beim Kochen gefälltes Ag_2O . — $\text{Cu}\cdot(\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, grellblaue Körner aus h. W.; wl. in k. W.; zll. in h. W. Verliert das W. bei 140° unter Violettfärbung. — *Nitroverb. des Hexahydrophenylglykokolls*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, durch Einw. von NaNO_2 -Lsg. auf die Lsg. der S. in 10%iger H_2SO_4 . Kleine Nadeln aus w. W.; F. 117,5—118°. — Die Darst. indigoartiger Prodd. ist nicht gelungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3053—55. 6/7. [25/6.]. Moskau. Lab. f. Org. u. Anal. Chem. d. Univ.) STELZNER.

N. Zelinsky u. D. Schwedow, *Über Hexahydrobenzoylessigester*. Der *Hexahydrobenzoylessigester*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$, bot Interesse wegen seiner zu erwartenden großen Reaktionsfähigkeit. Die Darst. geschieht durch Einw. von zerstäubtem Na in Ä. auf ein molekulares Gemisch von *hexahydrobenzoesaurem Äthyl* und *essigsäurem Äthyl*. Zum Schluß erhitzt man 6 Stdn. auf dem Wasserbade. — Fl. vom Kp₁₆. 135—137°; D₁₆ 0,9678. — Die verd. alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine intensive violettrote Färbung. — Die Ausbeuten waren bisher noch sehr schlecht. Der Ersatz von Na durch Na-Äthylat nach CLAISEN u. LOWMAN führte nicht zum

Ziele. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3055—56. 6/7. [25/6.] Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ.) STELZNER.

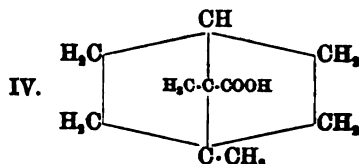
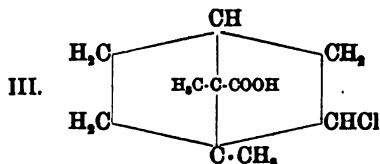
F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Teresantalsäure, ihre Derivate und Konstitution)*. Vff. haben das ostindische Sandelholzöl untersucht, geleitet von dem Gedanken eines möglichen genetischen Zusammenhanges zwischen den Bestandteilen ein u. desselben äth. Öles (vgl. SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1120; C. 1907. I. 1325; SEMMLER, BODE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1125; C. 1907. I. 1327); im besonderen handelte es sich hier um die Frage der event. Zusammengehörigkeit des tricyclischen u. des bicyclischen Santalols mit den übrigen Bestandteilen dieses Öles. Zu über 90% besteht das Sandelholzöl aus einem Gemisch des bicyclischen, einfach ungesättigten β -Santalols u. das α -Santalols, das, als erster Vertreter einer tricyclischen Reihe, besonderes Interesse beansprucht. Unter den übrigen Bestandteilen des Öles, die sich im Vorlauf befinden, sind namentlich zu nennen das Santen, C_9H_{14} , ein Keton $C_{10}H_{16}O$, Teresantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$, sowie hauptsächlich Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$. — Vff. haben versucht, weitere Anhaltspunkte für die unbekannte Konstitution dieser Körper zu gewinnen. Das Material wurde von der Firma HEINE & Co. zur Verfügung gestellt. — Es ergab sich, daß die Teresantalsäure in keinem genetischen Zusammenhang steht mit dem α -Santalol, trotzdem sie ebenfalls einer tricyclischen Reihe angehört. Das ostindische Sandelholzöl enthält mithin zwei sonst noch nirgends nachgewiesene Reihen von Verb. — Über die chemische Konstitution der Teresantalsäure ist bisher noch nichts veröffentlicht. Ihrer Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_2$ nach kann diese Säure tricyclisch gesättigt, bicyclisch einfach ungesättigt, monocyclisch zweifach ungesättigt oder schließlich aliphatisch dreifach ungesättigt sein. Da die bisherigen chemischen Unters. keine Klarheit brachten, versuchten die Vff. mit Hilfe der optischen Eigenschaften des Methylesters die Frage zur Entscheidung zu bringen. — *Teresantalsäuremethylester*, $C_{11}H_{18}O_2$ (II.), durch Einw. von CH_3J auf teresantalsaures Ag. Kp_{11} . 85—86°; D^{20} . 1,032; $n_D = 1,47053$; $\alpha_D = -63^\circ 45'$. Als Mol.-Refr. berechnet sich 48,8; ein gesättigter Ester $C_{11}H_{18}O_2$ erfordert 48,3. Der Ester hat also keine doppelte Bindung. Mithin ist die Teresantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$ (II.) als tricyclisch gesättigt zu betrachten. Sie ist eine außerordentlich schwache S. vom F. 157°; $[\alpha]_D^{18} = -70^\circ 24'$ (25%ig. Lsg. in A.). — *Teresantalol*, $C_{10}H_{16}O$ (I.), durch



Reduktion des Methylesters in A. mit Na. Krystalle von intensivem, campherähnlichem Geruch aus PAe.; F. 113°; $Kp.$ 95—98°; $[\alpha]_D = +11^\circ 58'$ (in absolut alkoh. Lsg.). Wl. in PAe.; sehr sublimationsfähig. — Das Acetat, $C_{11}H_{18}O_4$, hat den Kp_{9-10} . 102—103°; D^{20} . 1,019; $n_D = 1,470^\circ$; $\alpha_D = +21^\circ$; Mol.-Refr. 53,11 (berechnet 52,74). — *Teresantalychlorid*, $C_{10}H_{15}Cl$, durch Einw. von PCl_5 auf Teresantalol in Ä. $Kp.$ 78—85°; D^{20} . 1,0656. — *Teresantalol*, $C_{10}H_{16}$, aus Teresantalychlorid durch Reduktion mit Na u. A. $Kp.$ 165—168°; D^{20} . 0,892; $n_D = 1,49033$; Mol.-Ref. 43,30. Für $C_{10}H_{16}$ mit einer Doppelbindung berechnet sich 43,53.

Dihydroteresantalolreihe. *Hydrochlorteresantalsäure*, $C_{11}H_{17}O_2Cl$ (III.), durch Sättigen der Lsg. von Teresantalsäure in Methylalkohol mit HCl ; F. 199°. — *Dihydroteresantalsäure*, $C_{11}H_{18}O_2$ (IV.), aus Hydrochlorteresantalsäure beim Erwärmen mit A. und Na; F. 226°. — *Dihydroteresantalsäuremethylester*, $C_{11}H_{18}O_2$ =

$C_{10}H_{18}OOCH_3$, Darst. analog dem Teresantaläureester. $Kp.$ 88°; D^{20}_D 1,0035; $n_D^{20} = 1,46757$; $\alpha_D = -13^\circ$ (50 %ig. Lsg. in A.); Mol.-Refr. gefunden 50,42, berechnet 50,23. — *Dihydroteresantalol*, $C_{10}H_{18}O$, sowohl aus Dihydroteresantal-



säuremethylester durch Reduktion, wie durch Sättigen der methylalkoh. Lsg. von Teresantalol mit HCl u. Reduktion des Hydrochlorteresantalols mit Na u. A.; F. 171°. — *Dihydroteresantalychlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$; $Kp.$ 70–75°; hieraus gewinnt man das *Dihydroteresantalan*, $C_{10}H_{18}$, vom $Kp.$ 48–58°. — Bemerkenswert ist der höhere F. der hydrierten Verb. gegenüber der tricyclischen Reihe. — Da feststeht, daß die Teresantaläurereihe tricyclisch, die Dihydroteresantalreihe bicyclisch gesättigt ist, so muß bei der Einw. des HCl eine, verhältnismäßig leicht aufspaltbare, Brückenbindung des tricyclischen Systems gesprengt werden. Die Vermutung eines chemischen Zusammenhanges der Teresantalreihe mit der ebenfalls tricyclischen Norsantalreihe bestätigte sich nicht, wie namentlich ein Vergleich der Kpp. ergibt. Dagegen kommt die Teresantalreihe dem Campher etc. sehr nahe, so daß das Teresantalol event. ein tricyclisches Derivat des Laurineencamphersystems darstellt. Die eigentümliche Stellung der Carboxylgruppe etc. in diesem System bedingt es, daß eine weitere Aufspaltung der bicyclischen Reihe leichter erfolgt als im Campher. Daher wurde das Teresantalan, sowie das Dihydroteresantalan, das mit Camphan identisch sein müßte, noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3101–7. 6/7. [27/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

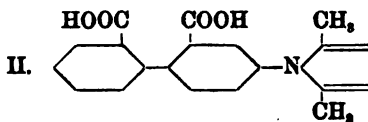
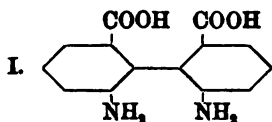
A. E. Tschitschibabin, *Über Triphenylmethyl*. Obwohl GOMBERG (S. 57) die vom Vf. für das (dimolekulare) Triphenylmethyl vorgeschlagene Hexaphenyläthanformel nicht mehr unbedingt ablehnt, bestehen noch einige Unterschiede in der beiderseitigen Auffassung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 367; C. 1907. I. 724). So betrachtet GOMBERG die Hexaphenyläthanformel und die halb molekulare Formel mit dreiwertigem C als gleichberechtigt und hält ferner die tautomere Umwandlung des Triphenylmethyls in Legg. für erwiesen, während doch nur die Möglichkeit einer solchen zugegeben ist. — Auf die eventuelle Existenz zweier Modifikationen des Triphenylmethyls, der chinoiden und der aromatischen Form, hat nicht GOMBERG, sondern Vf. zum ersten Male hingewiesen. — Gleichfalls unrichtig ist die Ansicht GOMBERGS, das Triphenylmethyl sei in Lösung sicher nicht als Hexaphenyläthan vorhanden. Selbst nach monatelangem Aufbewahren an trockener Luft gibt das feste Triphenylmethyl noch gelbe Legg., in denen es mit gesättigten Valenzen auftritt. Mit Rücksicht auf diese Tatsache dürfte die unnötige Annahme freier Valenzen für das beständige, feste Triphenylmethyl auszuschließen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3056–58. 6/7. [10/8.]) STELZNER.

A. Korczyński und L. Marchlewski, *Studien über die Farbstoffe der Wurzeln von Datisca Cannabina*, II. Zur Darst. von Tetrabenzolsulfoylidatisacetin, $C_{18}H_8O_4$ ($SO_2C_6H_5$)₄, werden 5 g Datisacetin (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 95; C. 1906. II. 1265) in 50 g Pyridin allmählich bei 0° mit 12,3 g Benzolsulfochlorid versetzt. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur gießt man in verd. H_2SO_4 , saugt nach 2 Tagen ab und krystallisiert aus Essigsäure um. Weiße Nadeln, F. 188°; unl. in Eg., fast unl. in A. und Ä. — Der glucosidähnliche Körper, der bei

der Hydrolyse Datisctetin liefert, entspricht nach dem Trocknen über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur (bei höherer tritt Zersetzung ein) der Formel $C_{11}H_{20}O_{11} = C_{11}H_{20}O_{11} + H_2O$ (vgl. STENHOUSE, LIEBIGS Ann. 98. 147). Er liefert bei der Spaltung 56% Datisctetin und 33% Glucose, während die Theorie für obige Formel 61,5, bzw. 38,6% verlangt. Der abgespaltene Zucker ist rechtsdrehend, wird durch Hefe leicht vergoren und liefert ein bei $204-206^\circ$ schm. Osazon von der Formel $C_{10}H_{16}O_4N_4$, ist also zweifellos Glucose. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 124 bis 127. Febr.) MEISENHEIMER.

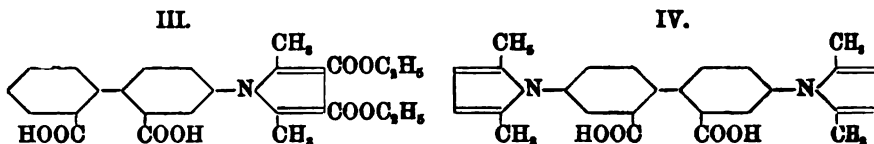
Julius Schmidt u. Richard Schall, *Synthesen hochmolekularer Pyrrolabkömmlinge*. Vff. haben *o*-Amino-, *p*-Amino-, *o,o'*-Diamino- und *p,p'*-Diaminodiphenylsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3769; C. 1906. I. 37) benutzt, um zu hochmolekularen Pyrrolabkömmlingen zu gelangen. Die *Angliederung des Pyrrolringes an den Diphenylkern* wurde erreicht durch Wechselwrg. der Aminogruppen mit γ -Diketoverbb. — Bei diesen Kondensationsrkk. zeigten sich ähnliche sterische Einflüsse, wie man sie schon bei anderen Rkk. der Aminodiphenylsäuren beobachtet hatte. Während nämlich die *p*-Amino- und *p,p'*-Diaminodiphenylsäure sich leicht zu Pyrrolabkömmlingen kondensieren lassen, versagten in dieser Beziehung die beiden *o*-Verbb., sowie auch die *o*-Amino-*o'*-oxydiphenylsäure vollkommen. Vff. erklären sich dieses Verhalten durch die Annahme, daß zwischen den beiden Phenylresten nicht Raum genug ist für den Eintritt eines Pyrrolkernes, und führen als weiteres Beispiel in dieser Hinsicht die Beobachtung an, daß von den beiden NH_2 -Gruppen der *o,o'*-Diaminodiphenylsäure (I.) sich nur eine diazotieren läßt. Das entstehende *Diazoniumchlorid der o,o'-Diaminodiphenylsäure* ist sehr beständig. Es bildet rotbraune Prismen, die unempfindlich sind gegen Stoß und Schlag und erst bei ca. 100° verpuffen. — Als γ -Diketone benutzte man *Acetylaceton* und β -Diacetbernsteinsäureester; Di-benzoylbernsteinsäureester trat nicht in Rk. Die mit Diacetbernsteinsäureester erhaltenen Pyrrolabkömmlinge zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. — Nicht nur die Pyrrole, sondern auch schon die zu deren Gewinnung benutzten *Aminodiphenylsäuren* zeigen die sog. *Pyrrolrk.*, d. h. färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan rot. Da auch andere Aminoverbb. diese Färbung hervorrufen, so verliert diese, auch für den *Nachweis von γ -Diketonen* vorgeschlagene Rk. sehr an Wert. — Durch die eingangs angedeuteten Kondensationen gelangt man zu komplizierten Verbb. durch Einw. von PCl_5 kann in diesen eine Ersetzung von Hydroxyl-, bzw. Äthoxylgruppen durch Cl herbeigeführt werden, u. diese Chloride lassen sich wiederum mit Aminoverbb. verketten. Auf diese Weise ergaben sich Körper vom Mol.-Gew. 913, bzw. 1048. Diese Prodd. krystallisieren zwar nicht mehr, lassen sich aber trotzdem noch gut in analysenreiner Form darstellen.

p-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure (II.), durch 3—4-stdg. Kochen von *p*-Aminodiphenylsäure mit Acetylaceton und wasserfreiem Na-Acetat in A. unter Durch-

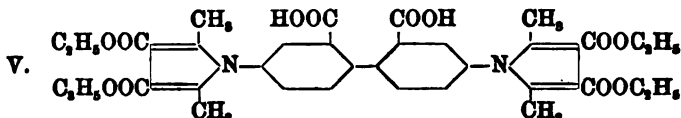


leiten von H. Weiß; färbt sich an der Luft langsam rot; zers. sich unter vorhergehendem Erweichen bei $100-115^\circ$. Sil. in A., Ä., Eg. und Chlf.; ll. in Bzl.; wl. in CS_2 ; swl. in W. Auch in Alkalien all. — *p*-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)-diphenylsäure (III.). Aus *p*-Aminodiphenylsäure, β -Diacetbernsteinsäureester und Na-Acetat in A. bei 3-stdg. Kochen. Nadeln aus A. durch h. W.; F. 229 bis 230° . Liefert bei der Verseifung durch 2-stdg. Kochen mit 0,5%ig. KOH die *p*-(2,6-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure)-diphenylsäure, $C_{22}H_{17}O_6N \cdot H_2O$, Nadeln aus

verd. A.; F. 239–240°; beginnt sich bei 100° zu zers. unter Abspaltung von CO₂. — *p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol)-diphenensäure* (IV.). Durch Kondensation von *p,p'*-Diamino-

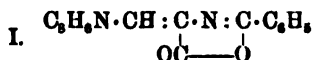


diphenensäuredichlorhydrat, mit Acetonylaceton in A. bei Ggw. von Na-Acetat Blättchen, F., unter vorübergehendem Erweichen, 284–285° unter Zers. — *p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester)-diphenensäure* (V.). Durch 5-stdg. Kochen



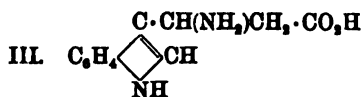
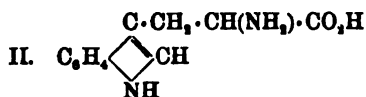
des Chlorhydrats der *p,p'*-Diaminodiphenensäure mit β -Diacetbernsteinsäureester und Na-Acetat in A. Blättchen; F. 285–286° unter Zers. — *p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure)-diphenensäure*, C₃₀H₂₄O₁₁N₂·2H₂O, entsteht aus dem Ester durch 2-stdg. Kochen mit 4%ig. KOH. Mkr. Krystalle aus h. A.; F. 234–235° unter Zers.; färbt sich beim Trocknen leicht rosa. Die Abspaltung aller Carboxylgruppen durch Erhitzen gelang nicht, da weitere Zers. eintrat. — *Trichlorid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester)-diphenensäure*, (C₂H₅O₂C)₂C₆(CH₃)₂N·C₆H₄(CO·Cl)·C₆H₄(CO·Cl)·NC₄(CH₃)₂(CO₂C₂H₅)·(CO·Cl), durch 1-stdg. Erwärmen der Estersäure mit PCl₅ im Wasserbade. Kurze Prismen aus Bzl. durch Lg.; F. 179 bis 181° unter Zers.; mit Ausnahme von Ä. und Lg. unl. Beständig gegen W. und A.; erst durch längeres Erhitzen mit kohlensauren Alkalien wird das Cl abgespalten. — *Triamid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester)-diphenensäure*, C₃₀H₂₄O₆N₆, durch 8-stdg. Erhitzen des Trichlorids mit alkoh. NH₃ auf 100°. Erweicht bei ca. 80°, schm. unscharf zwischen 120 und 130° unter Zers.; ll. in A. u. Bzl.; wl. in W.; swl. in Ä. Die wss. Lsg. schmeckt außerordentlich bitter. — *Triamid der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)-diphenensäure*, C₃₄H₂₈O₆N₆, durch 10-stdg. Kochen des Trichlorids mit Anilin in A. Weißes, amorphes Pulver; zers. sich bei ca. 130° unter Gasentw.; all. in A.; l. in Ä. und Bzl.; unl. in W. — *p-Aminobenzoessäureverb. der p,p'-(2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)-diphenensäure*, (C₂H₅O₂C)(HO₂C·C₆H₄·NH·CO)C₄(CH₃)₂N·C₆H₄(CO·NH·C₆H₄·CO₂H)·C₆H₄(CO·NH·C₆H₄·COOH)·NC₄(CH₃)₂(CO₂C₂H₅)(CO·NH·C₆H₄·COOH), durch 12-stdg. Kochen des Trichlorids mit *p*-Aminobenzoessäure in absol. A. Weißes, amorphes Pulver; zers. sich zwischen 160 und 170°; ll. in A. und Bzl.; wl. in Ä.; swl. in W. Von Alkalien wird es langsam gel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3002–11. 6/7. [18/6.] Stuttgart. Lab. f. Allg. Chem. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Alexander Ellinger und Claude Flamand, Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß. IV. Vorläufige Mitteilung. Synthese des racemischen Tryptophans. Das von ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2515; C. 1906. II. 683) erhaltene Aslacton (I) konnte auf dem durch die ERLIENMEYERschen Arbeiten (LIEBIGs Ann. 337. 265; C. 1905. I. 376) vorgesehnenen Wege zu dem Tryptophan (II oder III) führen. — Beim Kochen mit verd. NaOH lieferte das Aslacton



die Indolyl- α -benzoylaminoacrylsäure, C₂₀H₁₅N·CH : C(CO₂H)·NH·CO·C₆H₅, die sich bei der Reduktion mit Na und A. unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzylgruppe in das Indolamin (II) über-

führen ließ. Dieses stimmte in seinen Eigenschaften, Derivaten etc. mit dem aus Casein gewonnenen Tryptophan überein, unterschied sich von diesem nur durch

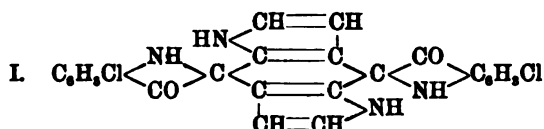


seine optische Inaktivität und seinen süßen Geschmack, so daß es als *racemisches Tryptophan* aufgefaßt werden kann.

Beim Erhitzen von β -Indolaldehyd mit Hippursäure, Na-Acetat und Acetanhydrid auf dem Wasserbade wird das *Aslacton*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (I), erhalten; dunkel-orangefarbene Prismen aus Chlf., sintert von 202° an, schm. bei 220° ; enthält 1 Mol. Krystallechloroform. — Kocht man das *Aslacton* mit 1%ig. NaOH bis zur beginnenden NH_2 -Entwicklung, so entsteht quantitativ die *Indolyl- α -benzoylaminoacrylsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$; Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus ca. 70%ig. A., färbt sich bei 228° gelb, schm. bei 232 – 234° , zers. sich bei 235° . — Zur Reduktion und Spaltung wird diese S. in A. gel., in die sd. Lsg. Na eingetragen und die alkoh. Lsg. nach beendeter Reduktion mit W. versetzt und gekocht. Aus der mit W. verd. Lsg. werden nach dem Ansäthern durch Hinzufügen von H_2SO_4 bis zur sauren Rk. zunächst die unveränderte S. und andere Reaktionsprodd. entfernt. Im Filtrat der letzteren wird nach wiederholtem Ausschütteln mit Ä. u. Essigester in 5%ig. H_2SO_4 durch HgSO_4 das *rac. Tryptophan* (II) gefällt. Die aus dem Hg-Salz durch H_2S gewonnene Verb. krystallisiert aus 50%ig. A. in rhombischen oder sechseckigen Plättchen; der F. ist wie beim Verdauungstryptophan kein scharfer; es färbt sich bei 240° unter B. eines braunen Destillationsprod., beginnt bei 256° zu schm., ist bei 264° vollständig geschm. und zers. sich bei 266° . — Über einige Derivate des synthetischen Tryptophans und des Eiweißtryptophans, sowie über die bei der Reduktion der Indolylbenzoylaminoacrylsäure erhaltenen Nebenprodd. soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3029–33. 6/7. [22/6.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exper. Pharmak.) SCHMIDT.

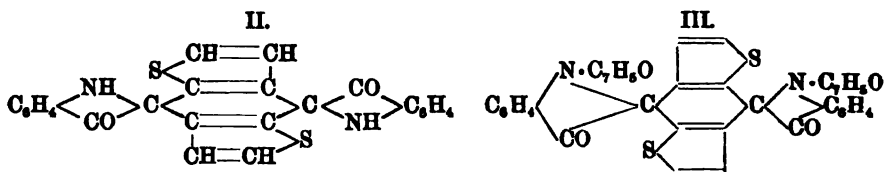
C Liebermann und R. Krauss, *Über die indigoähnlichen Gruppen von blauen Farbstoffen aus Isatin*. (Vgl. LIEBERMANN, HÄSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2848; C. 1905. II. 1096.) Die Vff. stellen sich die Aufgabe, die Gruppen des Pyrrolblauen u. des Isatinblauen (SCHOTTEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1369. 2604; C. 91. I. 1076; II. 863) durch Darst. geeigneter u. möglichst reiner Substanzen besser auszubauen.

I. Die Pyrrolblaufarbstoffe. Von diesen kommen 2 Formen (A u. B), bisweilen gemeinsam, vor, deren Formeln sich durch ein O-Atom unterscheiden. Die sauerstoffärmere Form (B) ist in Pyridin schwerer l., deshalb leichter zu reinigen, und zeigt neben blauer Farbe schönen Metallganz, während die A-Form ein amorphes, blaues, glanzloses Pulver darstellt. Anscheinend oxydiert sich ein Teil des Farbstoffes B bei der Darst. durch den Luftsauerstoff zu A. Beide Farbstoffe enthalten 2 H-Atome weniger als nach der Annahme von LIEBERMANN u. HÄSE. Die Gruppen des Pyrrolblauen und der Indophenine besitzen denselben Bau, z. B. *Dichlorpyrrolblau* = I. und *Indophenin* = II.



Bei der Darst. des Pyrrolblauen (I. c.) ist es für die schwerer l. substituierten Isatine zweckmäßig, die Eg.-Menge zur Lsg. von 1 g Substanz um ca. $\frac{1}{10}$ zu ver-

mehren und die verd. H_2SO_4 um ca. $\frac{1}{2}$ zu verringern. — *Chlorisatin*, durch Einleiten von Cl in in W. sehr fein verteiltes Isatin dargestellt (gelbe Krystalle aus A., F. 246°), liefert mit Pyrrol *Dichlorpyrrolblau B*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{I}$; dem Pyrrolblau ganz ähnliches, blaues, metallglänzendes, unl. Pulver. — *Tetrachlorpyrrolblau* aus Dichlorisatin, metallisch-krystallinisch; gibt mit konz. H_2SO_4 eine rein blaue Sulfosäure. — *Dibrompyrrolblau A*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, aus reinem *Bromisatin*; dieses erhält man aus 4 g Isatin, 400 ccm W., 5 g Br durch Rühren und 24-stdg. Stehen; F. 255° (aus A.). — *Tetrabrompyrrolblau A* oder *B*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$, aus Dibromisatin; blaues, schwach metallglänzendes Pulver. — *Nitroisatin*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, aus Isatin mit 10 Tln. konz. H_2SO_4 und 1 Mol. KNO_3 ; gelbe Nadelchen (aus A.), F. 245°; liefert *Dinitropyrrolblau A*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$; metallglänzend, schwer verbrennlich. — *Acetylpseudoisatin* gibt mit Pyrrol unter Abspaltung des Acetyls *Pyrrolblau B*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Dagegen sitzt im *Benzoylpseudoisatin* (aus Isatin in 15 Tln. Pyridin mit Benzoylchlorid bei -5° ; hellgelbe Nadeln aus Bzl.-Lsg., F. 206°) die Benzoylgruppe genügend fest am N, um die Pyrrolblaubildung auszuhalten. — *Dibenzoylpyrrolblau A*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, entsteht aus Hauptprod. Durch Extrahieren mit Pyridin und Ausfällen mit wss. A. erhält man *Dibenzoylpyrrolblau B*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$; unverändert l. in k. konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe u. mit W. als violetter Nd. wieder fällbar. Bei 1–2-stdg. Stehen der konz. schwefelsauren Lsg. entsteht *Pyrrolblau B-disulfosäure* unter Abspaltung des Benzoyls. Das Dibenzoylpyrrolblau zeigt, daß der Farbstoffbildung die Pseudoisatinform zugrunde liegt. — Benzoylisatin verträgt auch die Indopheninkrk.; es entsteht *Dibenzoylisatinindophenin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{III}$;



blaues, unl. Pulver. — Mit Indol oder Acetonylpyrrol an Stelle von Pyrrol geben die Isatine kein Blau, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung.

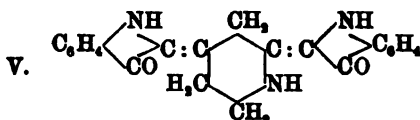
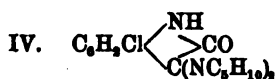
II. Gruppe des Isatinpiperidblaus. Das Piperidin bildet mit dem Isatin und dessen Substitutionsprodd. Isatinmonopiperide, Dipiperide und Isatindipiperidblaus (Diisatylpiperide). Die beiden ersten Klassen entstehen direkt, die dritte aus der zweiten durch wasserentziehende Mittel. Ob sich Mono- oder Dipiperid bildet (meist entstehen beide nebeneinander), hängt in erster Linie von der Art des Isatins ab. Vom Dibrom- über Monobrom- (bezw. Monochlor)isatin zu Isatin fällt die Neigung zur B. des Monopiperids in großen Sprüngen ab, während die Neigung zur B. des Dipiperids in umgekehrter Richtung sehr stark wächst, so daß das Dipiperid beim Isatin oft das ausschließliche Reaktionsprod. ist, während Dibromisatin anscheinend nur ein Monopiperid bildet, ebenso Nitro- u. Benzoylisatin. Für die relativen Mengen, in denen die beiden Stufen nebeneinander entstehen, spielt die Herkunft u. Reinheit des Piperidins eine große Rolle. Die Monopiperide sind gelb u. durch ihre leichte Löslichkeit in A. von den Dipiperiden zu trennen.

Isatinmonopiperid, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{N}}{\text{CO}}\text{>C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2 : \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{NH}_2}{\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5}\text{>}$, ist neben dem hauptsächlich entstehenden Dipiperid schwierig isolierbar. Monokline (Fock), gelbe Säulchen (aus A.), F. 135°. Verändert sich mit stark verd. Mineralsäuren längere Zeit nicht; spaltet sich mit starken Mineralsäuren in die Komponenten. Mit w. Essigsäureanhydrid tritt keine Farbenrk. ein. — *Bromisatinmonopiperid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, gelbliche Säulchen (aus A.). F. 208°. — *Dibrom-*

isatinmonopiperid, monokline (FOCK), gelbe Krystalle, F. 152°. — *Chlorisatinmonopiperid*, $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$, gelbe Krystalle, F. 185°. — *Nitroisatinmonopiperid*, $C_{11}H_{11}O_4N_3$, schwach hellgelbe Blättchen, F. 198°. — *Benzoylisatinmonopiperid*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5(N \cdot C_6H_5O)_2 \cdot C_6H_5N$; farblose Blättchen (aus Lg.), F. 138–140°.

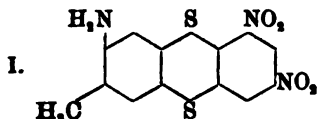
Die Dipiperide bilden weiße, in A. wl. Blättchen u. sind nach dem Schema 1 Mol. Isatin + 2 Mol. Piperidin — 1 Mol. W. gebaut. Mit Essigsäureanhydrid geben sie unl., blauen Farbstoff. Zu ihrer Darst. erwärmt man die Komponenten mit wenig A. auf dem Wasserbad. — Da zur B. dieser Dipiperide freier Imidwasserstoff nötig ist (Formel s. u.), können N-substituierte Piperidine nicht reagieren; bei den Homologen (z. B. Coniin), dem Pipecolin u. Kopellidin liegt wahrscheinlich sterische Hinderung vor. Nur Piperasin verhält sich ähnlich dem Piperidin. — *Chlorisatindipiperid*, $C_{12}H_{12}ON_2Cl$ = IV., weiße, beim Erhitzen blau werdende Blättchen. — *Isatinpiperasid*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, aus den Komponenten in sd. A.; gelblich-weißer Nd., färbt sich von 150° ab dunkel, zers. sich gegen 196°; unl. in W., Ä., Chlf. und Bzl., swl. in A. Gibt mit w. Essigsäureanhydrid eine starke Blaugrünfärbung. — *Dibromisatinpiperasid*, $C_{12}H_{12}O_2N_2Br_2$ = $C_6H_5O_2NBr_2 \cdot NH_2 : C_6H_5 : NH_2 \cdot C_6H_5O_2NBr$, oder $C_6H_5Br_2(NH_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N : C_6H_5 : N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5Br_2(NH_2)$ (*Bisdibromisatinsäurepiperasid*); gelb, wl., zers. sich bei 245°; spaltet sich mit konz. HCl allmählich in die Komponenten.

Die Darst. der Isatinblaue erfolgt am besten durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einer Suspension des betreffenden Dipiperids in sd. Toluol. Ohne die speziellen, zur Bindung dienenden Piperidinkohlenstoffe bezeichnen zu wollen, stellen sich die Vff. die Struktur dieser Farbstoffe wie Formel V. vor, die auch die Indigo-



natur erklärt. — *Isatinpiperidblau*, $C_{21}H_{17}O_2N_2$, blaues, indigoartiges Pulver von rotkupferigem Metallglanz. Gibt mit Traubenzucker, A. und etwas Alkali eine Küpe. Mit konz. H_2SO_4 entsteht eine schwach rote, die Sulfosäure enthaltende Lsg. Die Reinigung kann über das salzsaure Salz, $C_{21}H_{17}O_2N_2 \cdot HCl$, erfolgen, das sich beim mäßigen Verdünnen einer Lsg. des Farbstoffes in rauchender HCl in Form brauner, metallglänzender Nadeln ausscheidet. — Dem vorigen ähnlich sind *Dibrom-* u. *Dichlorisatinpiperidblau*, $C_{21}H_{15}O_2N_2Br_2(Cl_2)$. Letzteres löst sich in w. 20% ig. rauch. H_2SO_4 unter B. einer Sulfosäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2492–2515. 8/6. [29/4.]* Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

J. Fröhlich, *Eine Synthese unsymmetrisch substituierter Thianthrene*. (Vergl. MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1411; C. 1905. I. 1397.) 1-Methyl-2-amino-4,5-phenyldithiol kondensiert sich mit Pikrylchlorid zu 1,3-Dinitro-6 (oder 7)-methyl-7 (oder 6)-aminothianthren, $C_{11}H_9O_2N_3S_2$ = I. Zur Darst. suspendiert man 2 g des salzsauren Thiols in 60 ccm A., gibt 3,6 g NaOH in 10 ccm W. zu, löst durch Erwärmen und vermischt warm mit einer Lsg. von 2,4 g Pikrylchlorid in 80 ccm A. Rote, kupferglänzende Blätter (aus w. A.), F. 203°; all. in h. A., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in k. A., unl. in PAe. u. W. Gelb-

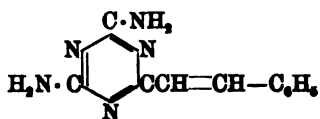


rot l. in konz. H_2SO_4 ; diazotierbar; die Diazoverb. gibt mit β -Naphthol einen roten Azofarbstoff. — Mit $SnCl_4$ u. konz. HCl entsteht 1,3,7-Triamino-6-methylthianthren, $C_{11}H_{11}N_3S_2$, weiße Flocken. $C_{11}H_{11}N_3S_2 \cdot 3HCl$, weiße Nadeln, l. in A., schwach rötlich l. in konz. H_2SO_4 . — Mit h. Acetanhydrid und Na-Acetat gibt I. 1,3-Dinitro-

6-methyl-7-diacetaminothianthren, $C_{11}H_{11}O_4N_2S_2$; mkr. gelbe Krystalle (aus Bzl.-Lg.), F. 168°; l. in A., Eg., Bzl., Chlf. u. Aceton, unl. in PAe., gelbrot l. in konz. H_2SO_4 . — Analog wird auch 1-Methyl-2-amino-4,5-phenyldithiol mit sd. Acetanhydrid und Na-Acetat am N diacetyliert; es entsteht *1-Methyl-2-diacetamino-4,5-phenyldithiol-diacetat*, $C_{11}H_{11}O_6S_2$; hellbraune Tafelchen (aus A.), F. 112°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2489—92. 8/6. [17/5.] Basel. Univ.-Lab. L.) BLOCH.

v. Humnicki, *Über die Kondensation des Acetoguanamins mit aromatischen Aldehyden*. Gleiche Teile *Acetoguanamin* und Benzaldehyd werden mit 3 Teilen konz. H_2SO_4 übergossen u. $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Versetzen der dunkelroten M. mit W. fällt ein hellgelber Nd., der aus viel W. in undeutlichen Kryställchen, aus verd. CH_3OH in langen Nadeln herauskommt. Die neue Verb., *Benzalacetoguanaminsulfat*, $(C_{11}H_{11}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$, schm. bei 236°, unl. in A. Das Sulfat liefert mit Soda das freie *Benzalacetoguanamin*, $C_{11}H_{11}N_3$, kleine Nadeln, F. ca. 260°, ll. in A., swl. in W., unl. in Ä., Bzl., Aceton. Bildet mit starken SS. Salze. — $(C_{11}H_{11}N_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. — $C_{11}H_{11}N_3HCl \cdot H_2O$. — Die Base bildet auch ein krystallinisches *Chromat* und *Chloroplatinat*; das *Pikrat* wird aus sehr verd. wss. Lsg. amorph gefällt und aus verd. A. in Nadelchen erhalten. — *Bensoat*, $C_{18}H_{19}O_4N_3$, bei 2-stdg. Erhitzen der Base mit 4 Mol.-Geww. Benzoesäureanhydrid auf 130° und Verreiben der erkalteten öligen M. mit Ä. oder Lg. Die erhaltenen krystallinischen Körner werden mit Lg. ausgekocht, mit Ä. gewaschen und aus A.-Bzl. umkrystallisiert. F. 146°; unl. in W., Ä., Lg., ll. in A., Chlf., wl. in Bzl. — Auf analoge Weise entsteht aus Acetoguanamin das *Acetoguanaminbensoat*, $C_{18}H_{19}O_4N_3$, Nadeln aus A. oder Bzl., F. 153—154°, und aus Formoguanamin das *Formoguanaminbensoat*, $C_{17}H_{17}O_4N_3$, breite Nadeln aus Bzl., F. 207—208°; swl. in Bzl. — Formoguanamin u. Benzaldehyd reagieren in Ggw. von konz. H_2SO_4 selbst bei 6-stdg. Erwärmen im Wasserbade nicht miteinander. — Benzalacetoguanaminbensoat gibt mit Brom ein zersetztliches Bromid, welches indessen 4%, weniger Brom enthielt, als dem erwarteten *Dibromid*, $C_{18}H_{19}O_4N_3Br_2$, entspricht.

Das *Acetoguanamin* gibt mit Phthalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ zusammenschmolzen eine rotgefärbte Verb., die in konz. H_2SO_4 l. ist und durch W. gefällt wird. Bei 3-tägigem Erwärmen mit CH_3O im Bohr am Wasserbade entsteht eine Base, die nur amorphe oder sirupöse Salze liefert. Mit Salicylaldehyd kondensiert es sich bei Ggw. von konz. H_2SO_4 zu einem siegelroten, amorphen, in Alkalien l., in SS. unl. Prod., mit p-Oxybenzaldehyd entsteht *p-Oxybenzalacetoguanaminsulfat*, gelbe Krystalle; mit o-Nitrobenzaldehyd ein analoges *krystallinisches Sulfat*, mit Anisaldehyd u. Vanillin amorphe Körper. Mit *Acetophenon* u. *Benzophenon* konnten Kondensationsprodd. nicht erhalten werden. — Die reaktionsfähige Gruppe des



Acetoguanamins ist offenbar die Methylgruppe; der Benzalverb. kommt dann die nebenstehende Formel zu. Diese ist gleichzeitig die Formel eines *Cinnamethylguanamins*, welches indessen, wie schon ELŻANOWSKI, der verschiedene aromatische Guanamine untersuchte (Dissertation

Freiburg i. d. S. 1898), fand, nicht aus Guanidin und Zimtsäure erhalten werden kann. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 16—24. Jan. 1907. [Juni 1906.] Warschau.) MEISENHARTER.

G. Boeris, *Krystallographische Bestimmungen organischer Verbindungen*. 1. *n-Methylgranatonin*, $C_8H_7ON \cdot CH_3$ (CIAMICIAN u. SILBER Darsteller). Aus Emigester, rhombisch, 0,6787 : 1 : 2,5930. — 2. *n-Methylgranatolinchloraurat*, $C_8H_7NO \cdot HAuCl_4$. Monoklin, 1,2907 : 1 : 1,1932, $\beta = 92^\circ 39'$. — 3. *Granataninchloroplatinat*,

($C_6H_{11}N_3$) $\cdot H_2PtCl_6$. Aus salzsaurer, was. Lsg. triklin, 1,1935 : 1 : 1,1953. — 4. *Granatolinchloraurat*, $C_6H_{11}NO \cdot HANCl_4$. Rhombisch, 0,8023 : 1 : 0,5708. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. — 5. *Dibenzyliden-n-methylgranatonin*, $C_{18}H_{23}NO$. Rhombisch, 0,3927 : 1 : 1,3303. (Atti della Società Italiana di Scienze naturali Milano 44. 11—25; Ztschr. f. Kristallogr. 43. 485—89. 18/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Emil Fischer, *Proteine und Polypeptide*. Leichtverständlicher Vortrag über den Stand der Chemie der Proteine und Polypeptide. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 913—17. 31/5. [23/5.*] Danzig. Festsetzung d. Vereins deutscher Chem.) BLOCH.

M. Siegfried, *Bemerkung zur Bestimmung des Quotienten $\frac{CO_2}{N}$ bei der Carbinaminoreaktion*. (Vgl. Ztschr. f. physiolog. Ch. 50. 171; C. 1907. I. 900.) Bei Best. von $\frac{CO_2}{N}$ bei Aminokörpern entsteht ein den Quotienten vergrößernder Fehler durch Ggw. von A., welcher beim späteren Aufkochen des Filtrates die Abscheidung von $CaCO_3$ verursacht. Der Fehler kommt schon zur Geltung bei Anwendung von mehr als 2 Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlsg.; daher ist eine Lsg. von Phenolphthalein in Kalkwasser anzuwenden. Auf die früher (l. c.) gezogenen Schlüsse hat die Abänderung der Methode keinen Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 508. 3/8.)

BLOCH.

Emil Abderhalden u. Arthur Voitnovici, *Hydrolyse des Keratins aus Horn und aus Wolle*. Die Hydrolyse des Keratins aus Schafwolle ergab folgende Werte: 0,58% Glykokoll, 4,4% Alanin, 2,8% Valin, 11,5% Leucin, 4,4% Prolin, 0,1% Serin, 2,3% Asparaginsäure, 12,9 Glutaminsäure, 2,9% Tyrosin, 7,3% Cystin. Wie der Vergleich mit den Hydrolyseergebnissen bei dem Keratin aus Pferdehaaren (E. ABDERHALDEN u. H. GIDEON WELLS, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 31; C. 1905. II. 1362) und bei dem aus Gänsefedern (E. ABDERHALDEN und E. R. LE COUNT, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 40; C. 1905. 1363) zeigt, weist die Zus. dieser Keratine verschiedener Herkunft ziemlich beträchtliche Unterschiede auf. — Hydrolyse des Keratins aus Horn vom Hammel ergab folgende Werte: 0,45% Glykokoll, 1,6% Alanin, 4,5% Valin, 15,3% Leucin, 3,7% Prolin, 1,1% Serin, 1,9% Phenylalanin, 2,5% Asparaginsäure, 17,2% Glutaminsäure, 3,8% Tyrosin, 7,5% Cystin, 2,7% Arginin, 0,2% Lysin. Vergleich der bei der Hydrolyse des Rinderhorns erhaltenen Mengen (E. FISCHER und TH. DÖRPINGHAUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 462; C. 1902. II. 1424) ist ein befriedigender. Wie weitere Unterss. ergeben, schwankt der Glutaminsäuregehalt der Hörner von Hammeln verschiedenen Alters. So fanden Vff. bei der Hydrolyse von Hörnern junger Tiere z. B. 15,6% Glutaminsäure, bei älteren 18,5 und 17,2%. Jedenfalls dürfte auch die Keratinsubstanz der verschiedenen Hornarten ein Gemenge verschiedenartiger Proteine darstellen, wenn auch so große Unterschiede wie beim Keratin aus Pferdehaaren nicht vorkommen scheinen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 348—67. 16/7. [4/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

ROMA.

Emil Abderhalden und Arthur Voitnovici, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Proteine*. Hydrolyse des Ichthylepidins aus den Schuppen von Cyprinus Carpio (Karpfen). Das nach C. TH. MÖRNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 24. 125; C. 98. I. 67) dargestellte Ichthylepidin ergab nach der Hydrolyse (auf 100 g aschefreie, bei 100° getrocknete Substanz berechnet) 5,7% Glykokoll, 3,1% Alanin, 15,1% Leucin, 6,7% Prolin, 1,2% Asparaginsäure, 9,2% Glutaminsäure, 1,0% Tyrosin. Hydrolyse des Blutfibrins. (Vergl. auch ARNOLD BRUNNER, Hydrolyse des Blutfibrins. Inaug.-Dissert. Berlin 1905.) Auf 100 g aschefreies, bei 100° getrocknetes Fibrin (aus Pferdeblut) berechnet, gewannen

Vf. folgende Mengen Monoaminosäuren: Glykokoll 3,0%, Alanin 3,6%, Valin 1%, Leucin 15,0%, Prolin 3,6%, Phenylalanin 2,5%, Asparaginsäure 2,0%, Glutaminsäure 10,4%, Serin 0,8%, Tyrosin 3,5%. Ein Präparat aus Rinderblut ergab ähnliche Werte, während bei einem dritten ein geringerer Wert für Glykokoll (2,0%) und ein höherer für Glutaminsäure gefunden wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 368—74. 16/7. [6/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) ROMA.

Emil Abderhalden und Yuho Hämäläinen, *Die Monoaminosäuren des Avenins*. Zur Gewinnung des Avenins wurde Hafer mit verd. KOH extrahiert, aus der Lsg. das Avenin mit Essigsäure abgeschieden und der Prozeß mehrere Male wiederholt. Bei der Säure-Hydrolyse wurden aus 100 g aschefreiem bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Avenin gewonnen: Glykokoll 1,0 g, Alanin 2,5 g, Valin 1,8 g, Leucin 15,0 g, Prolin 5,4 g, Asparaginsäure 4,0 g, Glutaminsäure 18,4 g, Phenylalanin 3,2 g, Tyrosin 1,5 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 515—20. 3/8. [15/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) ROMA.

K. B. Hofmann und Fritz Pregl, *Über Koilin*. Vf. suchten zu entscheiden, wie nahe der Stoff, der die Cuticula des Vogelmagens bildet, von ihnen „Koilin“ benannt, den echten Eiweißstoffen steht, ferner, ob eine nähere Beziehung zu der Membrana testacea, der Eihaut des Vogeleies, besteht. Die Zus. des gereinigten Hühnerkoilins war: C 53,32%, H 6,79%, N 15,60%, S 1,30%, Asche 0,25%. Diese Zahlen, wie die Analyse des Koilins verschiedener Vogelarten, zeigten, daß die Zus. des Koilins der der echten Eiweißstoffe näher steht als der der Keratine.

Zur Reinigung des Koilins wurden die mechanisch gesäuberten, getrockneten und gepulverten Magenhäute mit 1% NH₃ maceriert, mit verd. Essigsäure u. W. ausgewaschen, an der Luft getrocknet, mit A. und Ä. extrahiert. Das Koilin ist unl. in sd. W., wl. in 30—40%iger, ll. in ca. 10%iger Alkalilauge. Wird von verd. Salpeter- und Schwefelsäure wenig angegriffen, in sd. HNO₃ mit citronengelber Farbe l. Von Eg. wird es nicht angegriffen, gegen Verdauungsfermente ist es resistent. Gibt die Biuret-, ADAMKIEWICZsche-, MILLONsche- und die Tryptophanrk.; keine MOLISCHEsche Rk. Enthält bleischwärenden Schwefel. Bei Einw. schwacher Kalilauge bei Zimmertemperatur als Koilin bis zur Lsg. entstehen Albuminate. (Näheres hierüber, wie über die Darst. der Atmidprodd. cf. Original.) Prüfung auf Kohlenhydrat ergab ein negatives Resultat. Die Hydrolyse ergab für 100 g wasser- und aschefreies Koilin an Monaminosäuren: Glycin 1,2 g, Alanin 5,8 g, Leucin u. Isoleucin 13,2 g, Prolin 5,5 g, Phenylalanin 2,3 g, Asparaginsäure 2,3 g, Glutaminsäure 5,2 g, Tyrosin 5,4 g, Cystin 0,74. Die N-Verteilung nach HAUSEMANN war die folgende: Gesamt-N 13,88%, Ammoniak-N 1,26% (9,08% des Gesamt-N), Melanin-N 0,186% (= 1,336% des Gesamt-N), Monamino-N 9,39% (= 67,7% des Ges.-N), Diamino-N 3,36% (= 24,2% des Gesamt-N). Die N-Verteilung der membrana testacea (mit 13,6% N) war: NH₃-N 0,889%, Melanin-N 0,028%, Monamino-N 9,81%, Diamino-N 2,77%. — Vf. kommen zu dem Schluß, daß das Koilin wegen des Fehlens der Cystingruppe nicht zu den Keratinen gerechnet werden kann, aber auch nicht zu den echten Eiweißen. Es ist ein Albuminoid sui generis. Eine Ähnlichkeit mit der membrana testacea des Huhnes oder der Eischale der Selachier besitzt das Koilin nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 448—471. 3/8. [26/6.] Graz. Inst. f. med. Chem. d. Univ.) ROMA.

Erich von Knaffl-Lenz, *Über die Diaminosäuren des Koilins*. 100 g wasser- und aschefreies Koilin (siehe vorstehendes Referat) enthalten Histidin 0,034 g, Arginin 3,596 g, Lysin 1,640 g. — Der Histidin-N betrug 0,009 g, der Arginin-N

1,160 g, der Lysin-N 0,315 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 472—73. 3/8. [28/6.] Gras. Inst. f. med. Chemie d. Univ.)
ROMA.)

Hans Buchtala, *Über das Mengenverhältnis des Cystins in verschiedenen Hornsubstanzen*. Aus Menschenhaaren konnte Vf. nach der MÖRNERschen Methode in den Proben 14,03, 12,98, 14,53%, Cystin feststellen. Aus den folgenden Hornsubstanzen wurden weiterhin die folgenden Cystinwerte aus dem Schwefelgehalt der ammoniakalischen Lsg. berechnet. Menschennägel 5,15%, Roßhaare 7,98%, Pferdehufe 3,2%, Rinderhaare 7,27%, Rinderklauen 5,37%, Schweineborsten 7,22%, Schweineklauen 2,17%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 474—81. 3/8. [28/6.] Gras. Inst. f. med. Chemie d. Univ.)
ROMA.

Zd. H. Skraup, *Über das Desamidoglutin*. (II. Mitteilung; vgl. Monatshefte für Chemie 27. 653; C. 1906. II. 1207.) Der Vf. untersuchte, ob bei der Desamidierung des Glutins auch andere Bestandteile desselben, wie Lysin, eine Veränderung erleiden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß Glykokoll, Leucin u. Prolin in derselben Menge entstehen, als wenn ganz unveränderte Gelatine hydrolysiert wird. Phenylalanin scheint in geringeren Quantitäten, wenn überhaupt, zu entstehen. Alanin wurde viel mehr gefunden, als E. FISCHER für unveränderte Gelatine angibt. Lysin wurde wieder nicht aufgefunden, wohl aber Arginin; auf Histidin wurde nicht geprüft; es tritt aber nach der 1. Mitteilung noch auf. — Es läßt sich daher mit einiger Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die in größerer Menge im Glutin vorhandenen Aminosäuren derart gebunden sind, daß sie von salpetriger Säure nicht angegriffen werden können, daß das gleiche für Histidin und Arginin, nicht aber für Lysin gilt, und daß letzteres also in besonders exponierter Stellung vorhanden sein muß. (Ähnliches gilt auch bei Casein und Ovalbumin.) Vielleicht ist Lysin mittels einer NH_2 -Gruppe gebunden, die andere aber als solche frei vorhanden. Dann müßte bei der Hydrolyse des Desamidoglutins statt Lysin Oxyaminocapronsäure nachzuweisen sein. Diese ließ sich aber wieder nicht konstatieren; das Pikrat, das an Stelle des Lysinpikrates auftritt, enthält sicher keine Aminoverbb. mit 6 C-Atomen, sondern nur solche mit 5. Von diesen wurden eine Oxyaminovaleriansäure und eine Verb. isoliert, von welcher es nicht ganz sicher ist, ob sie eine Aminovaleriansäure oder ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure ist; ersteres ist wahrscheinlicher. — Da Arginin nach der Desamidierung eine merkliche Abnahme nicht zeigt, das neue Pikrat aber in relativ erheblicher Menge auftritt, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß im Glutin außerhalb des Argininrestes eine Diaminovaleriansäure vorhanden ist, welche durch salpetrige S. obigen Resultaten gemäß verändert worden ist. Die Möglichkeit, die im neuen Pikrat enthaltenen Aminoverbb. entständen schon aus unverändertem Glutin und wären bisher übersehen worden, hält der Vf. nicht für wahrscheinlich.

Experimenteller Teil. Vgl. das Original. — Cu-Verb. des rac. Prolins, $C_{10}H_{14}O_4N_2Cu + 2H_2O$; tiefblaue Krystalle (aus W.). — Pikrat $C_{12}H_{17}O_6N_7$; Krystalle (aus W.); F. 206°. — Das in der 1. Mitteilung erwähnte Pikrat hat F. 153—155° (aus A.). — Oxyaminovaleriansäure, $C_6H_{11}O_5N$, F. 254°. — Cu-Verb.; dunkelblaue, tafelförmige Krystalle. — Aminosäure $C_6H_{12}O_5N(?)$, F. 217—218°. (Monatshefte f. Chemie 28. 447—60. 31/5. [7/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Adrian J. Brown, *Das Vorhandensein einer nur teilweise durchlässigen Membran in Gramineensamen*. Das Gerstenkorn besitzt in seiner Umhüllung eine nur

teilweise durchlässige Membran, welche zwar dem W. u. Jod ein Eindringen in das Innere des Kornes ermöglicht, die aber das Eintreten von Schwefel- u. Salzsäure, sowie von Metallsalzen in was. Lsg. verhindert. Sie widersteht selbst der 2-tägigen Einw. von 36%ig. H_2SO_4 und 5%ig. Lsgg. von $CuSO_4$ und $AgNO_3$, wird aber durch 1%ig. NaOH rasch zerstört; durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Einlegen der Körner in sd. W. wird die Membran nicht angegriffen. Die Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit steht demnach sicherlich in keinem Zusammenhang mit der Tätigkeit des lebenden Protoplasmas. Wie sich am besten aus Schnitten zuerst mit $AgNO_3$, dann mit NaCl-Lsg. behandelter und durch Belichtung geschwärzter Körner bei mikroskopischer Betrachtung ergibt, liegt die halbdurchlässige Membran in der Samenschale. Die Körner von Hafer, Weizen u. Roggen besitzen die gleiche Membran. — Bei der Übertragung obiger Resultate auf die Praxis ist zu bedenken, daß bei Anwendung der oben erwähnten Desinfektionsmittel nur die unverletzten Körner keimfähig bleiben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 385—89. 19/7.) MEISENHEDER.

M. Castoro, Über die in den Samenschalen von *Cucurbita Pepo* enthaltenen Hemicellulosen. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 96; C. 1906. II. 1441.) Wie die Vers. zeigen, schließen die Samenschalen von *Cucurbita Pepo* ein Xylan, wie auch ein Galactan ein. Die Quantität des letzteren ist geringer als die des ersteren. Wie die mkr. Unters. der Samenschalen des Kürbis ergibt, dürfte von der Hemicellulose ca. 80% aus der Quellschicht, ca. 5—10% aus der Hartschicht, ebensoviel aus den Resten des Peri- und Endosperms stammen und nur wenige % (2—3) aus dem äußeren Samenhäutchen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 521—25. 3/8. [18/7.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.

Wyndham B. Dunstan, Th. A. Henry und S. J. M. Auld, Cyanbildung in Pflansen. Teil VI. Das Phaseolunatin und die vereinten Enzyme in Flachs, Cassava und Limabohnen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 315—22. 5/6. [28/2.] — C. 1907. I. 1056.) BRAHM.

F. Sourti u. A. Parrozzani, Über das lipolytische Vermögen der Crotonsamen. Im Anschluß an die Unters. von DUNLAP u. SEYMOUR (Journ. Amer. Chem. Soc. 27. 935; C. 1905. II. 903) über das lipolytische Vermögen der Lein-, Erdnuß-, Mandel- und Crotonsamen berichten Vff. über eigene Vers. mit Crotonsamen. Nach ihren Vers. besitzen dieselben eine ebenso wirksame Lipase wie die Ricinusamen. Bei ihren Vers. verfahren Vff. in der Weise, daß sie zu einer bestimmten Menge der geschälten und gepulverten Crotonsamen in einem großen Reagenzrohr eine bestimmte Menge Öl und dann verd. Schwefelsäure fügten, dann durchschüttelten und das Ganze im Thermostaten bei 30—35° ließen. Die Acidität der Fl. wurde dann in einer Probe in alkoh.-äth. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. Phenolphthalein bestimmt. In Verlauf von 12—15 Tagen wurden Sesam- u. Olivenöl fast vollständig, Ricinus-, süßes Mandel- u. Baumwollsamendöl ziemlich weitgehend, Crotonöl dagegen auffälligerweise von Crotonsamen fast gar nicht verseift. Vers. bei Ggw. von Chloralhydrat zeigten, daß es sich bei dieser Hydrolyse nicht um Bakterienwirkg. handelt; auch wurde das Öl bei Zusatz von W. u. Chlf. oder von Chloral u. Essigsäure, auch wenn es vollständig emulgiert war, nicht angegriffen. Die entölten Samen gaben mit Chloralhydrat oder mit Chloralhydrat u. Essigsäure auch nach mehr-tägiger Einw. keine SS., die vielmehr nur bei Ggw. von Öl durch das Ferment entstehen können. (Gas. chim. ital. 37. I. 476—82. 26/5. Rom. Agrikultarchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

F. Sourti u. A. Parrozzani, Über die hydrolytischen Eigenschaften der Croton-

samen. Vff. konnten feststellen, daß die Crotonsamen außer dem Verseifungsvermögen (vgl. vorst. Ref.) ganz allgemein die Eigenschaft besitzen, Ester u. Ä. der Fett- wie der aromatischen Verbb., Derivate der Alkohole wie Phenole, zu hydrolysieren, d. h. in S. u. A. (bzw. Phenol) zu spalten. Ebenso vermögen die Crotonsamen Saccharose zu invertieren u. Raffinose in reduzierende Zuckerarten zu verwandeln. Schließlich versuckern sie auch Stärke unter B. von Glucose, so daß also die Crotonsamen ein ganz allgemeines Hydrolyisierungsvermögen besitzen. Zu den verschiedenen Verss. der Vff. dienten: *Buttersäureäthyl-, Caproisäureäthyl-, Benzoesäureäthylester* und *Salol*, ferner *Saccharose* u. *Raffinose* sowie *Stärke*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 486—88. 26/5. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

F. Scurti u. A. Parrozzani, *Über die Gegenwart eines proteolytischen Enzyms in den Crotonsamen und über die Wirkung, welche dasselbe auf die mit ihm verbundenen Albuminoide ausübt*. Vff. geben zunächst eine Übersicht über die bisher auf diesem Gebiete erschienenen vielen Arbeiten, die jedoch noch immer kein klares Bild über die proteolytischen Vorgänge in den Pflanzen ergeben haben. Vff. haben etwa 5 Wochen gepulverte Crotonsäure unter Zusatz von W., geringer Mengen Essigsäure (0,25%) und etwas überschüssigem Chlf. bei 35—40° verdauen gelassen. Der Stickstoff der ursprünglichen Fl. stieg während der Verdauung von 0,081 von je 100 ccm Fl. bis auf 0,397 g pro 100 ccm. Bei der Scheidung des Protein-N vom löslichen N nach STUTZER wurden für je 100 ccm Fl. gefunden an Protein-N 0,091 g u. an löslichem N 0,306. Aus diesen Unters. geht die symiotische Wrkg. auf die Albuminoidsubstanzen bereits deutlich hervor. Behufs Abscheidung der Zers.-Produkte wurde die filtrierte Fl. zuerst mit basischem Bleiacetat, dann mit Phosphorwolframsäure u. Mercurinitrat gefällt u. schließlich die Fl. weiter direkt mittels der Esterifizierungsmethode geprüft. Danach bilden sich durch Einw. der Fermente auf die Albuminoidsubstanzen der Crotonsamen: *Arginin, Histidin, Lysin, Glutamin, Aspartertsäure, Leucin* und *Phenylalanin*. Vff. ziehen aus ihren Unters. folgende Schlüsse: 1. In den Crotonsamen findet sich auch im Zustand der Ruhe, wahrscheinlich als Zymogen, ein proteolytisches Ferment, das sehr wirksam auf die mit ihm verbundenen Proteinsubstanzen zu wirken vermag unter B. einfacherer, l. und diffundierbarer N-Verbb. 2. Da die Wrkg. dieses Ferments ähnlich der des tierischen Trypsins ist, muß es als ein Pflanzentrypsin betrachtet werden. 3. Das Ferment erscheint als ein energischer Katalysator der hydrolytischen Wrkgg. und vermag die Wrkg. der so verd. organischen SS. der von sd. Mineralsäuren gleichzustellen. 4. Die komplizierten Erscheinungen der Keimung sind wenigstens zum Teil einfache, hydrolytische Prozesse. 5. Die von den Vff. studierten Zerss. entsprechen höchstwahrscheinlich den natürlichen Vorgängen in den Samen während ihres Überganges vom latenten zum eigentlichen Leben. (Gaz. chim. ital. 37. I. 488—504. 26/5. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

E. Léger, *Über die Aloe von Jafferabad und Uganda*. Die Jafferabadaloe enthält nach den Unters. des Vfs. das gleiche Aloin (13,6%) wie die Barbadosaloe, aber kein Isobarbaloin; F. des Acetylchloraloids 163,2, bzw. 162,6° (korr.). Der Angabe von TSCHIRCH und HOFFBAUER (Arch. der Pharm. 243. 399; C. 1905. II. 1344), wonach das Jafaloin bei 152°, das Barbaloin bei 147° schm., legt Vf. keinen Wert bei, weil die Aloine keinen scharfen F. besitzen. Zwei Sorten von Ugandaaloe lieferten 5, bzw. 6% eines ebenfalls mit Barbaloin identischen Aloins; F. des Acetylchloraloids 162,7° (korr.). (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 476—83. 16/5. [1/5.].) DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Einige Eigenschaften des durch Essigsäure fällbaren Serumglobulins des menschlichen Blutes*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 16; C. 1906. II.

535.) Das durch Essigsäure fällbare Serumglobulin ist eine besondere Verb. des Blutersums, welche vollständig ausfällt, wenn man das Serum neutralisiert und genügend mit W. verdünnt. Es ist unl. in W., l. in Essigsäure, Na_2CO_3 , Natriumphosphat und NaCl ; es enthält Schwefel. Dieses Serumglobulin ist weder ein Nucleoprotein, noch ein Casein, denn es ist durch Hitze koagulierbar, enthält keinen P und wird aus seiner Lag. in Sodalslg. durch CO_2 gefällt.

Das durch Essigsäure fällbare Serumglobulin des menschlichen Blutes besteht aus 2 Globulinen, von denen das eine, in größerer Menge vorhandene in 0,6%ig. NaCl -Lsg., das andere erst in 10%ig. NaCl -Lsg. l. ist; beide sind l. in Na_2CO_3 . Die Lsgg. in Kochsalslg. werden durch Verdünnen mit der genügenden Menge W. vollständig gefällt.

Das Serumglobulin wird durch Erhitzen auf 56° vollständig koaguliert, d. h. seiner Löslichkeit in verd. Essigsäure und Sodalslg. beraubt, wenn es in gefälltem Zustande in dem Serum, aus welchem es abgeschieden wurde, oder in einer durch Essigsäure sehr schwach angesäuerten Fl. suspendiert ist. In neutraler Kochsalslg. gel., wird es bei 78° koaguliert. Wenn es aus dem Serum isoliert und durch NaCl in seine beiden Bestandteile zerlegt worden ist, so koaguliert der in neutraler 0,6%ig. Kochsalslg. gel. Anteil bei 78° . Der zweite Bestandteil koaguliert bei etwa der gleichen Temperatur, wenn er in 10%ig. neutraler Kochsalslg. gel. ist, dagegen unterhalb 56° , wenn er mit Hilfe von Na_2CO_3 gel. und aus der Lag. durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt worden ist.

Unter keiner Bedingung koaguliert das durch Essigsäure fällbare Serumglobulin bei 64° , der Koagulationstemperatur des Fibringlobulins; ersteres ist daher von der letzteren Substanz jedenfalls verschieden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 470 bis 476. 16/5.)

DÜSTERBEHN.

Wl. Gulewitsch, *Über das Verhalten von Carnosin gegen Silbernitrat, freie Alkalien und Ammoniak. Zur Richtigestellung.* Vf. bestätigt durch neuere Vers. seine frühere Angabe über das Verhalten äquimolekularer Lsgg. von Carnosin- und Silbernitrat gegen Alkalien (vgl. GULEWITSCH u. AMTRADZIBI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1902; C. 1900. II. 344) entgegen den Angriffen von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 545; C. 1907. I. 649). Setzt man zu dieser Lsg. Barytwasser oder Kali-, resp. Natronlauge, so bekommt man einen voluminösen weißen Nd., dessen B. ausbleibt, wenn NH_3 , anstatt des fixen Alkalis zugesetzt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 527—28. 3/8. [1/7.])

RONA.

W. Hoffmann u. M. Wintgen, *Die Einwirkung von Fleisch- und Hefeextrakten auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Magensaftes beim Pawlowischen Hunde.* Die Unters. erstrecken sich zunächst auf eine Nachprüfung der SASAKI'schen Arbeit über die Magensaftabsonderung an dem nach PAWLOW'scher Methode operierten Hunde und dann auf Vergleiche zwischen Fleischextrakt und Hefeextrakt Ovos und Siris in ihrer Einw. auf die Magenschleimhaut. SASAKI fand, daß die Darreichung von Extraktivstoffen des Fleisches kurze Zeit vor der Aufnahme der eigentlichen Nahrung die Magenschleimhaut disponiert, auf die Nahrung mit einer viel intensiveren u. nachhaltigeren Produktion eines verdauungskräftigen und in seinem Säuregehalte höherwertigen Saftes zu reagieren, als es der Schleimhaut ohne die vorausgegangene Gabe dieser Extraktivstoffe möglich ist.

Vff. prüften außerdem die von SASAKI angewandten analytischen Methoden nach. Aus diesem Teile der Arbeit ist folgendes anzuführen. Zum Nachweis der Milchsäure diente das UFFELMANN'sche Reagens. Die Rk. wird durch gleichzeitige Anwesenheit von HCl beeinträchtigt und macht die vorherige Isolierung der Milch-

säure durch Ausschütteln mit Ä. erforderlich. Bei 10 ccm eines künstlichen Magensaftes mit 0,3% HCl u. 0,1% Milchsäure fiel die Rk. bei dieser Abänderung noch sehr deutlich aus. — Die *Best. der Gesamtsäure des Magensaftes* mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Kongopapier als Indicator, wie sie SASAKI und vor ihm andere ausgeführt haben, könnte nur in dem Falle mit kleineren Fehlern behaftet sein, wenn im Magensaft des Versuchshundes größere Mengen Milchsäure neben HCl enthalten wären. — Das *Metteche Verf. zur Best. der Verdauungskraft des Magensaftes* ist mit Fehlerquellen behaftet. Vf. verfahren daher wie folgt: Glasröhren von 2 mm lichter Weite, die mit A. und Ä. gut gereinigt worden waren, wurden durch Aufsaugen des klaren Eiweißes gefüllt; letzteres wurde dann bei 95° zum Erstarren gebracht. Die Röhren blieben $\frac{1}{2}$ Stunde in dem 95° w. W., wurden dann im Eisschrank aufbewahrt und in ca. 20 mm lange Stücke geschnitten. Nur die glatten, scharfkantig abgeschnittenen wurden zum Vers. verwendet. Zu diesen dienten Glaszylinder von 22—25 mm lichter Weite und ebenem Boden. Die Gläser wurden stets zur Kontrolle mit 2 Eiweißröhren und 1 ccm filtriertem Magensaft beschickt und mit Stopfen verschlossen. Nach 24-stdg. Stehen bei 37° wurde die unverdaut gebliebene Eiweißsäule genau gemessen.

Vf. konnten die Resultate der Verss. von SASAKI bestätigen mit der Einschränkung, daß die Reaktionsdauer des Fleischextraktes im allgemeinen nicht eine solche nachhaltige war, wie er angab. Der LIEBIGsche Fleischextrakt brachte stets relativ und absolut größere Mengen Magensaft mit höheren Säuregraden zur Absonderung, als die Hefeextrakte Siris und Ovos. Von den letzteren hat Ovos geringeren physiologischen Wert als Siris. Die physiologische Wrkg. des Fleischextraktes beruht nach den Verss. in jenen Bestandteilen, die mittels Dialyse entfernt oder isoliert werden können. Trotz des verschiedenen Gehaltes an S. in den einzelnen Saftportionen ist die Acidität des secernierten Saftes an sich konstant, sie wird aber durch den Schleim, bzw. dessen alk. Rk. sekundär beeinflusst. (Arch. f. Hyg. 61. 187—216. Berlin. Hygien.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelm-Akad. f. d. militärärztl. Bildungswesen.)

PROSKAUER.

Arthur Scheunert und Robert Bergholz, *Zur Kenntnis der Pankreas-konkremente*. Vf. berichten über 3 von Rindern stammende anorganische *Pankreas-konkremente*. Die quantitative Analyse des ersten Steines ergab: CaO 52,75%, CO₂ 38,98%, P₂O₅ 2,11%, H₂O 0,48%, Fett 0,48%, Protein 3,49% (Asche 54,91%, Glühverlust 45,09%), Spuren von Cl und Fe; des zweiten 51,62% CaO, 2,0% P₂O₅, 0,6% H₂O, 54,6% Asche, außerdem Spuren von Chlor; des dritten: 0,9% H₂O, 50,26% CaO. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 338—47. 16/7. [3/6.] Dresden. Physiolog.-chem. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

RONA.

T. Kikkoji und Risaburo Iguchi, *Über die Purinbasen der menschlichen Placenta*. In der menschlichen Placenta konnten mit Sicherheit *Guanin*, *Adenin*, *Xanthin* und *Hypoxanthin* nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 401 bis 403. 3/8. [10/6.] Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Luigi Preti, *Beiträge zur Kenntnis der Autolyse*. In der Arbeit wurde zunächst der Einfluß geringer Alkaleszenzgrade auf die Autolyse untersucht, dann vergleichende Verss. über die Autolyse in Blut und in W. von annähernd demselben Alkaleszenzgrade angestellt, ferner die Autolyse bluthaltiger und blutfreier Organe verglichen. Die Verss. ergaben, daß das Optimum der Wrkg. des autolytischen Ferments nicht bei den niedrigsten Graden der Alkalescenz, sondern bei den höheren zwischen 0,0635 und 0,127% Natriumcarbonat liegt. Das Optimum nähert sich sehr stark dem ohne Zusatz von Alkali erreichten Umfang der

Autolyse. Bei einem Alkaleszenzgrade von 0,25%, Natriumcarbonat ist jedoch die Autolyse keineswegs aufgehoben. Die Autolyse der Leber in Blut wurde nicht schwächer gefunden wie die in Alkalilsg. von 0,265%, Na_2CO_3 . Bei Vers. mit blutfreier und mit bluthaltiger Leber konnte bei ersteren stets mehr unkogulierbarer N gefunden werden als bei letzteren. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß kein Grund vorliegt, die Autolyse für eine rein postmortale Erscheinung zu erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 485—95. 3/8. [30/6.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.)
 RONA.

Emil Abderhalden und Leonor Michaelis, Der Verlauf der fermentativen Polypeptidspaltung. Beim Studium der Wrkg. von Fermentlsgg. verschiedener Herkunft (Pankreassaft, Darmsaft und Hefepreßsaft) auf optisch-aktive Polypeptide, speziell d-Alanyl-d-alanin, konnte in früheren Vers. von E. ABDERHALDEN und A. H. KOELKER (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 294; C. 1907. I. 1548) zunächst ein großer Unterschied in der Wrkg. der betreffenden Fermente konstatiert werden. Am raschesten hydrolysierte der Hefepreßsaft, am langsamsten war die Spaltung beim Pankreassaft. Weiterhin wurde untersucht, wie sich der Verlauf der Hydrolyse gestaltet, wenn bei gleichbleibender Konzentration an Dipeptid die Fermentmenge wechselt. Die diesbezüglichen Resultate wurden nun in der vorliegenden Arbeit einer Analyse unterworfen, die zu folgenden Schlüssen führte. Zunächst zeigte es sich, daß bei gleicher Anfangsmenge des Substrates mit abnehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes sich immer der geraden Linie nähert; hingegen näherte sich mit zunehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes immer deutlicher der logarithmischen Kurve. Ganz zu Anfang einer jeden Versuchsreihe ist die Reaktionsgeschwindigkeit fast genau proportional der Fermentmenge; die Proportionalität ist dahin verschoben, daß die n-fache Fermentmenge eine etwas mehr als n-fache Reaktionsgeschwindigkeit verursacht als die einfache Fermentmenge. Wird für diese Rechnung als Ausgangspunkt nicht der Anfangspunkt des Vers., sondern ein mittlerer Punkt genommen, so findet man, daß eine größere Fermentmenge in Beziehung auf das Gesetz der einfachen Proportionalität merklich zu langsam arbeitet. Die Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Spaltungsprodd. auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen — beschleunigenden oder hemmenden — Einfluß haben. Eine empirische Gleichung, die der Umsatzkurve gerecht wird, kann durch die Summation der der geradlinigen und der logarithmischen Kurve entsprechenden Gleichungen gewonnen werden und lautet:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} + s \cdot \frac{x}{t} = k, \text{ wobei } s \text{ und } k \text{ zwar mit der Fermentmenge, nicht aber mit dem Fortschreiten der Rk. bei konstanter Fermentmenge sich verändern.}$$

(Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 326—37. 16/7. [1/8.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ. u. bakt. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)
 RONA.

Emil Abderhalden und Peter Rona, Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im Organismus des Hundes. Vff. ist es gelungen, bei Verfütterung von (fermentativ) vollständig abgebautem Fleisch als einziger N-Quelle an einem wachsenden Hund diesen längere Zeit (3 Wochen) nicht nur im N-Gleichgewicht zu erhalten, sondern auch fast an allen Versuchstagen eine (nicht unbeträchtliche) N-Retention, wie auch eine stete Zunahme des Körpergewichtes zu erzielen. Durch diese Vers. ist das Problem der Eiweißsynthese im tierischen Organismus experimentell als bewiesen anzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 507—14. 3/8. [4/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. u. biochem. Lab. des städt. Krankenhauses Urban.)
 RONA.

S. G. Hedin, Über verschiedenartige Hemmung der tryptischen Verdauung. Im weiteren Verfolg früherer Unterss. über die antitryptische Wrkg. des Serumalbumins kommt Vf. zu dem Schluß, daß diese auf der Aufnahme und Verfestigung des Trypsins entweder durch das Serumalbumin selbst oder durch irgendwelche ihm anhaftende Substanz beruht. Dieser Prozeß ist (im Gegensatz zu der Verb. Casein-Trypsin und wie die Toxin-Antitoxin-Verb.) entweder gar nicht oder nur sehr schwer reversibel. Durch Behandlung mit schwacher (0,2%,ig.) Essigsäure geht das Vermögen, das Trypsin an sich zu verfestigen, dem Serumalbumin verloren; in größeren Mengen vermag das Serumalbumin noch die Verdauung leichtverdaulicher Eiweißkörper zu hemmen, dies liegt jedoch an der B. einer leicht reversiblen Verb. desselben mit dem Trypsin („Trypsinablenkung“). Eine solche Wrkg. kommt auch dem Eierklar, wie auch den tryptischen Verdauungsprodd. zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 412—24. 3/8. [11/6.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

J. Hofbauer, Über Auftreten von Glyoxylsäure im Verlaufe von Gravidität, Geburt und Puerperium. Es wurde in dem ersten Drittel der Schwangerschaft u. in den letzten Tagen derselben eine hohe Prozentsahl der untersuchten Fälle (57—87%) mit positiver Glyoxylsäure-Rk. beobachtet. Auch das Auftreten der Wehen ist für das Erscheinen der Glyoxylsäure im Harn bestimmend. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 425—31. 3/8. [12/6.] Königsberg. Univ.-Frauenklinik.) RONA.

G. Dorner, Zur Bildung von Kreatin und Kreatinin im Organismus, besonders der Kaninchen. Vor kurzem hat JAFFE nachgewiesen, daß Glykocycin im Organismus zu Kreatin methyliert wird (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 403; C. 1906. II. 1074). Vf. prüfte dieses Ergebnis zunächst mit der FOLINSchen Methode nach, wobei er vorerst bezüglich der Methodik folgende Punkte festgestellt hatte: Zur Umwandlung in Kreatinin wird am besten eine Lsg. von ca. 0,1% Kreatin mit der doppelten Menge n. HCl 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Glykocycin zum Urin, dem zugleich Kreatin zugefügt ist, werden die erhaltenen Kreatininwerte wenig beeinflusst. Die Extraktion mit A. vor dem Erhitzen mit HCl beeinflusst das Resultat der Bestimmungen nicht wesentlich bei einem % Gehalt von weniger als 0,1 Kreatin. Die durch die Entstehung von Glykocycinamidin entstehenden Fehler in der colorimetrischen Bestimmung des Kreatinins können durch vorherige A.-Extraktion fast völlig beseitigt werden. Der Nachweis von Glykocycinamidin mittels der Nitroprussidnatriumprobe läßt sich noch bei einer Verdünnung von 1:15000 führen. — Die mittels der FOLINSchen Methode unter den nötigen Kautelen angestellten Verss. bestätigten nur die von JAFFE mittels der Chlorzinkmethode nach Glykocycininfütterung gewonnenen Resultate. Die Prozentsätze des methylierten Glykocycins betrugen, in Übereinstimmung mit den Befunden von JAFFE 4,64%, 8,5%, 8,3%. Da die Kaninchen während der Glykocycinperiode bisweilen weniger, mitunter einen Tag gar nichts fraßen, hatte Vf. in Vorverss. festgestellt, daß bei vorübergehender Nahrungsentziehung und Einschränkung kein erkennbarer Einfluß auf die Kreatininausscheidung zu beobachten ist, erst beim Zerfall größerer Mengen Körpereiß tritt Kreatin im Harn des Kaninchens auf. — Bei Fröschen vollzieht sich der Methylierungsvorgang von Glykocycin zu Kreatin, wenn überhaupt, so nur äußerst langsam u. unvollständig. — Weitere Verss. zeigen, daß der Kaninchenmuskel auch im Reagensglas die Fähigkeit besitzt, Glykocycin zu Kreatin zu methylieren. Die erhaltenen Prozentzahlen stimmen mit den im lebenden Tierkörper gefundenen ziemlich überein. — Was die Quelle des Kreatins anlangt, so ergeben die Unterss., daß Methylguanidin gewiß keine im Organismus in Betracht kommende Muttersubstanz für Kreatin ist. Thymusfütterung, ferner Fütterung mit kreatininfreien Fleischrückständen u. Fibern ver-

ursache bei Kaninchen keine wesentliche Steigerung der Gesamtkreatininausscheidung; auch beim Hunde trat bei Eingabe von Muskelrückständen gar keine Steigerung der Kreatininausscheidung auf, während Fibrin dieselbe erhöht hatte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 225—78. 16/7. [28/5.] Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Chemie u. exp. Pharmakol. der Univ.) ROMA.

C. Th. Becker u. R. O. Herzog, *Zur Kenntnis des Geschmacks. I. Mitteilung.* Die Versa. ergeben, daß bei gewissen Konzentrationsintervallen die Geschmacksintensität gleichartig schmeckender, chemisch verschiedener Werte sich gut bestimmen läßt. Dabei ergaben sich (besügl. der Methode cf. Original) für SS. die relativen Werte: Salzsäure 100, Salpetersäure < 100, Trichloressigsäure 76, Ameisensäure 84, Milchsäure 65, Essigsäure 45,4, Buttersäure 32. — Für Kohlenhydrate die Reihe: Rohrzucker > Lävulose > Milchsucker = Dextrose > Maltose > Galaktose. Diese Ergebnisse sind in mittleren Grenzen unabhängig von der Temperatur und dem Volumen. — Die Best. der Schwellenwerte ist erheblich ungenauer. Ein Unterschied gegen reines W. wurde wahrgenommen bei SS. u. Alkalien bei etwa 10^{-4} -n., bei Salzen bei 10^{-2} -n., bei Kohlehydraten bei 10^{-3} -n. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 496—505. 3/8. [1/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Tech. Hochschule.) ROMA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Octave Lecomte, *Die Mineralwässer von Persien: Wasser von Dinglekarise, in der Nähe von Hamadan. Wässer von Babagourgour (Kurdistan).* Die Mineralquelle von Dingle entspringt auf 1800 m Höhe; das W. ist klar und farblos, von schwachem Geruch und sehr angenehmem Geschmack; Rk. sauer. Im l W. sind enthalten in mg:

Gesamt- CO_2	3829,70	NaHCO_3	190,00
CO_2 der neutralen Carbonate	732,35	$\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$	176,23
Freie u. halbgebundene CO_2	3097,35	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1581,12
SiO_2	20,00	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	694,60
Al_2O_3	3,20	LiHCO_3	3,67
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	564,29	Natriumarseniat	Spur
NaCl	380,25		

Von den Quellen von Babagourgour, welche auf ca. 2000 m Höhe entspringen, sind 3, die östliche (1.), südliche (2.) und westliche (3.), stark kochsalzhaltig, zwei weitere, die Karawanseraiquelle (4.) und Dorfquelle (5.), stark kalkhaltig. Das W.

	1.	2.	3.	4.	5.
CO_2 der neutralen Carbonate	2034,0	1818,6	1924,7	499,98	431,90
Freie und halbgebundene CO_2	2870,0	2743,0	2672,7	2215,12	1966,80
Gesamt- CO_2	4904,0	4561,6	4597,4	2715,10	2398,60
SiO_2	30,0	70,0	62,0	86,00	108,00
Al_2O_3	8,0	9,0	3,0	1,00	2,00
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	29,6	1,2	17,8	7,41	22,25
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1001,2	1232,8	1194,8	1075,68	1332,78
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	697,1	605,2	657,0	484,10	168,35
NaHCO_3	5898,1	4963,9	5337,1	166,10	—
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1105,2	953,1	966,0	663,27	624,70
Na_2HASO_4	9,0	12,0	11,0	12,00	10,50
NaCl	16204,5	16580,0	16497,0	450,45	333,07
MgCl_2	—	—	—	—	109,55

der Karawanseraquelle ist etwas milchig getrübt, die übrigen Wässer sind farblos und klar, von saurer Rk. und stark salzigem, bezw. angenehmem Geschmack. Im 1 W. sind enthalten in mg (vgl. vorstehende Tabelle). (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 377—78. 16/4. 432—35. 1/5.)

DÜSTERBEHN.

M. Kuss, *Die Anwendung von Atmungsapparaten in den Bergwerken*. Ausführliche Abhandlung über Geschichte u. gegenwärtigen Stand der Frage der Atmungsapparate. Es sei auf das Original verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 273—86. 21/7. Douai.)

BLOCH.

Rapp, *Der Desinfektionswert der drei isomeren Kresole*. Der Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisherigen diesbezüglichen Unters., aus der hervorgeht, daß eindeutige Resultate über diesen Gegenstand noch nicht vorliegen. Besonders konnte eine bakterizide Minderwertigkeit für das o-Kresol nicht festgestellt werden. Zu seinen eigenen Vers. diente dem Vf. die Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 41. 126 dargelegte Anordnung. Der Verf. fand, daß das o-Kresol dem p-Kresol an bakterizider Wirksamkeit mindestens gleich u. dem m-Kresol nur wenig nachsteht. Deshalb ist kein Anlaß vorhanden, das o-Kresol aus dem künftigen Cresolum crudum des Arzneibuches zu entfernen, um so weniger, als es neben der m-Verb. das ungiftigere Präparat sein soll. Ein besonderer Vers. mit den Isomeren des Chlorphenols zeigte, daß ihre Desinfektionskraft bedeutend größer ist als die der Kresole; so leistete m-Chlorphenol fünfmal soviel als m-Kresol. Als Testobjekte dienten Staphylokokkuskulturen, ferner Typhus- und Kolikulturen. Die Verdünnungen der Kresole geschahen mit Glycerin. (Apoth.-Ztg. 22. 643—44. 31/7. München. Lab. d. Krankenhausapoth.)

BLOCH.

Riegel, *Citronensäure und Sonnenstrahlen als Desinfektionsmittel für Trinkwasser für militärische Zwecke*. Die Vers. wurden mit Typhus-, Ruhrbazillen und Choleravibrien ausgeführt. Die letzteren wurden bei reichlicher Einsaat und Zimmertemperatur durch eine Lsg. von 6‰ Citronensäure und 50‰ Rohrzucker abgetötet zwischen 15—30 Min., Ruhrbazillen zwischen 5—6 Std. und Typhusbazillen zwischen 22—24 Std. Wesentlich verschieden war das Verhalten der Typhusbazillen der gleichen Menge Citronensäure gegenüber in nährstoffreicher Flüssigkeit (Bouillon). Die Versuche ergeben also, daß nur der Choleravibrio in Limonade von der Zus. der verwendeten so rasch und sicher abgetötet wird, daß bei Cholera-gefahr die Umwandlung verdächtigen W. in einwandfreies Trinkwasser empfohlen werden könnte, wenn man zwischen Bereitung u. Genuß der Limonade mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde verstreichen lassen kann. — Durch Besonnung wurden Choleravibrien bei hoher Einsaat in Limonade mit einem Gehalte von 6‰ Citronensäure in 5 Min. abgetötet, selbst wenn das Licht vorher eine Glaswand passiert hatte. Unter den gleichen Bedingungen erwiesen sich Ruhrbazillen in 1 Stunde u. Typhuskeime in $1\frac{1}{2}$ Stunden vernichtet. Die Besonnung im Oktober verlängerte die Vernichtungszeit der Typhusbazillen auf 2, im Winter (Dezember) noch über 2 Stunden. Vf. glaubt, daß die Verwendung der Citronensäure zugleich mit der Besonnung in flachen Gefäßen, namentlich in tropischen u. subtropischen Gegenden, immerhin ein Verf. ist, das dort Anwendung finden könne, wo die bewährten Wassersterilisierungsmittel (Kochen oder Oson) nicht anwendbar sind. (Arch f. Hyg. 61. 217—31. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

S. Korschun, *Zur Frage der Verbreitung des Abdominaltyphus durch Trinkwasser*. Die Unters. sind zur Beurteilung der von EMMERICH veröffentlichten Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 77; C. 1904. II. 721) ausge-

führt. Die auch für chemische Kreise sehr wichtigen Verss. zeigten, daß Flagellaten die von EMMERICH als die Vernichter von Typhusbazillen im Trinkwasser angesehen werden, sowohl im W. der Isar, als auch im Münchener Leitungswasser vorhanden sind, außerdem Infusorien. Die Flagellaten spielen zweifellos eine nicht unbedeutende Rolle bei der Vernichtung der Bakterien und darunter auch der Typhusbazillen im W., jedoch ist damit die Unmöglichkeit der Verbreitung von Typhus und Cholera durch W. durchaus nicht bewiesen. Dazu scheint schon die Zahl der Flagellaten in manchen WW. viel zu gering zu sein. Die Typhusbazillen verschwinden aus dem W. schneller, wenn sie in großer Menge eingetragen worden sind, als wenn sie, entsprechend den natürlichen Verhältnissen, in verhältnismäßig geringer Zahl dem W. hinzugefügt wurden. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß im letzteren Falle die Flagellaten sich viel langsamer vermehren. Die im W. verimpften Typhusbazillen bleiben zum Teil 8—15 Tage und wahrscheinlich noch länger am Leben, trotz der Ggw. zahlreicher Flagellaten. Selbst solches W., das zahlreiche Flagellaten enthält, darf folglich sogar noch 2 Wochen nach der Infektion nicht als unschädlich betrachtet werden. (Arch. f. Hyg. 61. 336—47. München. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Chemie der Milch und Molkereiprodukte*. Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 701—3. 13/7. 714—15. 17/7.)

BLOCH.

Anton Burr, *Die Beeinflussung der Qualität der Butter durch die Futtermittel*. Vf. schildert die Wrkg. der einzelnen Futtermittel (Weide, Wurzelfutter u. Kraftfuttermittel) auf die Qualität der Butter und die Mittel, die zur Aufhebung oder Herabminderung dieser Wrkgg. geeignet erscheinen. (Milch-Ztg. 36. 289—90. 22/6. und 301—3. 29/6.)

MACH.

J. Handby Ball, *Die Zusammensetzung irischer Butter während der Wintermonate*. Vf. berichtet über die Unterss. von Butter, die er letzten Winter in einer Molkerei zu Limerick ausgeführt hat. Die Milch wurde entweder als solche oder als Sahne der Molkerei zugeführt und entstammte einem größeren Gebiete, das innerhalb eines Umkreises von 15 Meilen Halbmesser lag. Die Ergebnisse dieser Unterss. sind, daß die REICHERT-MEISSELsche Zahl von 28,2 (Mitte Oktober 1906) stetig fiel bis auf 21,9 (Anfang Januar 1907) und von da an stetig wieder bis auf 30,9 (Ende März) stieg; ebenso fiel die POLENSKESche Zahl von 2,5 bis auf 1,45 und stieg wieder bis auf 1,90. Ein derartig gleichmäßiges Fallen u. Steigen ist bei der Verseifungszahl nicht zu beobachten gewesen, doch ist eine Abnahme der hierfür gefundenen Werte bis Anfang Januar (von 224,8 auf 218,8) und ein von da an wieder beginnendes Steigen (bis 226,8 Ende März) unverkennbar. Die für die Refraktion bei 45° (bestimmt im Butterrefraktometer von ZEISS) erhaltenen Werte schwanken innerhalb 41,0 u. 42,5, und es sind die niedrigeren Werte hierfür hauptsächlich in der Zeit von Mitte Januar bis Ende März festgestellt worden.

Als Erklärung für diese Erscheinung weist Vf. auf die Zufuhr der Milch nach Menge und Art hin. Der Prozentgehalt der Milch an Fett ist im November, Dezember und Januar mit im Monatsmittel 4,24—4,57—4,12%, der höchste des Jahres, er fällt stetig bis zum April auf 3,21%, und steigt von da ab wieder stetig an. Dagegen haben die Monate November bis April die geringste Zufuhr, insgesamt nur 18,7%, der jährlichen Zufuhr; die verbleibenden 81,3%, verteilen sich auf die Monate Mai bis Oktober ziemlich gleichmäßig. Die Zeit des höchsten Gehaltes der Milch an Fett fällt nun zusammen mit dem Auftreten der niedrigen REICHERT-MEISSELschen Zahlen u. dem Zeitraume, in dem die angelieferte Milch sumeist von am Ausgange ihrer Lactationszeit stehenden Kühen stammt; sobald wieder Milch frisch-

milchender Kühe zur Anlieferung gelangt, steigt die REICHERT-MEISSLsche Zahl, u. fällt der Fettgehalt. (The Analyst 32. 202—8. Juni. [1/5.]) RHLE.

Droste, über Olivenöl. Obgleich zahlreiche reine Olivenöle Jodzahlen bis 89 zeigen, ist Vf. doch der Ansicht, daß die im Deutschen Arzneibuche hiefür sehr eng gezogenen Grenzen — 80 bis 84 — nicht geändert werden, da hierdurch in Verb. mit den anderen vorgeschriebenen Prüfungen die Gewähr besteht, daß lohnende Fälschungen von Olivenöl mit Sicherheit erkannt werden, und daß also die Möglichkeit, ein reines Öl zu erhalten, weit größer ist, als wenn diese Grenzen nach oben ausgedehnt würden; denn einem Olivenöle mit der Jodzahl 80 können 50% Arachisl mit der Jodzahl 96 zugemischt werden, ohne daß die Jodzahl des Gemisches über 89 steigt. Ebenso wie durch Fremdfette kann die Jodzahl u. auch die Elaidinprobe durch äußere Einww. auf das Olivenöl beeinflusst werden. Als Beitrag hierzu berichtet Vf. ber seine Verss., wie weit Belichtung mit Gasglühlicht, starke Kälte, Einw. von Schimmelpilzen und von Röntgenstrahlen einige analytische Konstanten reinen Olivenöls zu verändern vermögen. Das Ergebnis der Verss. ist, daß die untersuchten Öle durch Belichten talgig wurden, u. daß hierdurch ein geringes Ansteigen des Gehaltes an freien Fettsäuren, auch an wasserlöslichen, und ein Zurückgehen der Jodzahl hervorgerufen wurde. Kälte bte keinen Einu aus, Schimmelpilze veränderten Geruch u. Geschmack durch B. freier SS. u. verursachten ein Steigen der VZ. u. der Jodzahl. Röntgenstrahlen bewirkten geringes Sinken der Jodzahl. Die Elaidinprobe wurde durch Gasglühlicht, noch stärker durch Röntgenstrahlen in der Richtung beeinflusst, daß das Festwerden der M. innerhalb 24 Stunden noch nicht eingetreten war. Die Wrkg. des Gasglhlichtes und der Pilze machte sich erst nach mehreren Tagen u. auch dann nur in verhältnismäßig geringem Maße geltend. (Apoth.-Ztg. 22. 589—90. 13/7. 598—600. 17/7. Posen.) RHLE.

W. Collingwood Williams, Einige Analysen echten Jamaika-Rums. Im Handel unterscheidet man 2 Arten Jamaika-Rum, nämlich den „common clean“ oder gewöhnlichen Trinkrum und den „flavoured“ oder „German“-Rum, der lediglich zum Verschnneiden dient. Als Rohstoffe für die erstere Art dienen Melasse, der Schaum, der beim Kochen des Zuckerrohrsaftes abgeschöpft wird u. vor seiner Verwendung einer sauern Gärung für sich allein oder in Ggw. von Zuckerrohrabfllen unterliegt, und ferner der erschöpfte Rückstand von der Rumdestillation, der 10—15% Zucker und beträchtliche Mengen organischer SS. (Essig-, Propion-, Butter- und Milchsäure) enthält. Während der 5 bis 6 Tage dauernden und durch die am Zuckerrohr haftenden Hefen eingeleiteten Gärung entwickeln sich viel säurebildende Bakterien, die gegen Ende derselben die Hefen vollständig berwuchern. Die Dest. geht aus gewöhnlichen Brennblasen, zum Teil über freiem Feuer, vor sich. Die ersten Anteile des Destillates geben den Rum. Zur Darst. des „German“-Rum dienen dieselben Rohstoffe, denen noch 2 „acid“ und „flavour“ genannte Prodd. zugefügt werden. Beide sind über Zuckerrohrabfllen vergorener Rohrzuckersaft, in dem eine Säuerung erzeugt wird durch Zusatz des in den Grbottichen abgesetzten Schlammes, sowie des nach der Dest. im Rückstande hiervon entstandenen Nd. Die Gärung des „flavour“ geht hauptsächlich unter Luftabschluß vor sich; Buttersäure ist ein ihm eigentümlicher Bestandteil. Die Gärung der fertigen Maische dauert 14 bis 15 Tage. Die auch hierbei auftretende Entw. bakterieller Tätigkeit neben der Hefewrkg. ist eine wesentliche Bedingung für die Darst. des Jamaika-Rums, insbesondere der als „flavoured“ bezeichneten Art, und es unterscheidet sich hierin das in Jamaika gebräuchliche Verf. von dem in Demerara und Trinidad b-

lichen, bei dem die Gärung sehr schnell verläuft, aber auch nicht ein so hochwertiges Prod. wie nach dem Jamaikaverf. erzeugt wird.

Die Zus. der untersuchten Proben ist aus untenstehender Tabelle ersichtlich. 3 der untersuchten Proben waren ungefärbt und folglich praktisch frei von festen Rückständen. Die Gesamtsäure wurde durch direkte Titration bestimmt, die flüchtigen SS. aus der Differenz zwischen dieser und den nichtflüchtigen SS. Zur Best. der Ester, höheren AA., des Furfurols und Aldehyds wurde der Rum zunächst auf einen Gehalt von 50 Volumen-% an A. verdünnt; wenn die Probe gefärbt war, wurden von 200 ccm dieser Mischung 180 ccm abdestilliert, diese auf 200 ccm aufgefüllt und der A.-Gehalt bestimmt. Die Ester wurden mit einer NaOH-Lauge, von der 1 ccm 0,025 g Äthylacetat entsprach, verseift und die höheren AA. nach dem Verf. von ALLEN-MARQUARDT bestimmt. Während der Gehalt an Estern, als Folge der Art der Herst. des Jamaika-Rums, verhältnismäßig hoch ist, ist der Gehalt an höheren AA. gering im Vergleiche mit dem des aus ähnlichen App. destillierten Whisky. Furfurol und Aldehyd wurden colorimetrisch bestimmt mittels Anilinacetat besw. dem Reagens von GAYON-SCHIFF. Es scheint, als ob öfter ein höherer Gehalt an Aldehyd mit einer geringeren Güte des Prod. zusammenfielen:

			g in 100000 Teilen Alkohol							
			Alkohol Volumen-%	Rückstand g in 100 cem	Gesamtsäure (als Essigsäure ber.)	Flüchtige S. (als Essigsäure ber.)	Ester (als Äthylacetat ber.)	Höhere Alkohole (als Amylalkohol ber.)	Furfurol	Aldehyd
common clean 21 Proben	Max.		82,1	1,16	155	146	1058	150	11,5	30,0
	Min.		68,6	0,01	30	21	88	46	1,0	5,0
	Mittel		79,1	0,43	78,5	61	366,5	98,5	4,5	15,3
flavoured 7 Proben	Max.		80,6	0,61	145	137	1204	144	12,0	37,5
	Min.		68,1	0	45	39	391	80	2,7	13
	Mittel		77,3	0,31	102,5	95,5	768,5	107	5,2	20,7
Demerara-Rum 4 Proben	Max.		—	—	123	75	96	—	2,7	—
	Min.		—	—	71	33	37	—	0,6	—
	Mittel		—	—	97,5	53,2	58,5	—	1,9	—

Die Bezeichnung „flavoured“ soll nicht auf einen Zusatz von Würzstoffen hinweisen, der gar nicht stattfindet, sondern nur auf die Art der Gärung hindeuten, bei der das Hauptgewicht auf die B. von Geruch- und Geschmacksstoffen gelegt wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 498—500. 31/5. [13/3.*])

RÜHLK

Medizinische Chemie.

P. Ferrier, *Verkalkung und Entkalkung beim Menschen*. Während bei dem normalen Menschen Alterserscheinungen mit der Verkalkung eintreten, findet Vf. bei kalkarmen, mit einer leichten Art Osteomalacie befallenen Menschen fast stets das Fehlen der pathologischen Erscheinungen des Greisenalters u. schließt daraus, daß der Organismus einzelner Menschen in einem bestimmten Alter Kalk verlieren muß. Diese Entkalkung wird durch verd. SS., durch Sulfate u. Phosphate des Na, $MgSO_4$, Schwefelalkalien und Schwefel unterstützt. Auch Milchsäure u. Citronen-

säure sind wichtig. Vf. empfiehlt diese Therapie als Ergänzung zur Jodbehandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 95—96. [1/7.*]) LÖB.

Herman S. Riederer, *Behandlung von Chromgeschwüren*. Chromsäure, welche die Ursache der B. von Geschwüren ist, wird durch Waschen mit einer 5%ig. Lsg. von Na-Disulfit zersetzt, wodurch vorhandene Geschwüre schnell geheilt und der Entstehung solcher vorgebeugt wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 511. 31/5. [22/3.*]) RÜHLE.

Eduard Pfüger, *Untersuchungen über den Pankreasdiabetes*. Ausführliche Mitteilung der Unterss., deren wichtigste Ergebnisse bereits mitgeteilt wurden (vergl. S. 423). Sie führen zu der Vorstellung, daß der Zuckergehalt der Säfte des Organismus zwei antagonistischen Kräften untergeordnet ist. Aus der Medulla obl. stammende, zur Leber gehende Nerven regten die Zuckerbildung daselbst an, während die antagonistischen, antidiabetischen Nervenfasern dem Dünndarm entstammen würden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 287—321. 25/6. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Ed. Allard, *Über den seitlichen Ablauf der Acidosekörperausscheidung beim Diabetes*. Vf. stellte systematische Unterss. über den Verlauf der Acidosekörperausscheidung beim Diabetes unter verschiedenen Bedingungen (im Hunger und dessen Modifikation durch einmalige Einfuhr bestimmter Substanzen, wie Eiweiß und Fett) innerhalb eines Tages, in 2-, bzw. 3-stdg. Perioden, an. An dem Hungertage war ein sehr bedeutender Abfall der Gesamtsäurekörper, an dem sowohl die β -Oxybuttersäure, als das Aceton beteiligt ist, zu beobachten. Der Einfluß der Fettszufuhr äußerte sich in starker Zunahme der Acidosekörperausscheidung namentlich in der 10. bis 11. Stunde nach der Fettaufnahme, der ein mehr oder weniger steiler Abfall folgt. Reine Eiweißzufuhr (Nutrose) bewirkte keine Steigerung der Ausscheidung der Acidosekörper. Die weiteren Befunde sind im Original einzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 1—26. 26/6. Greifswald. Mediz. Univ.-Klinik.) RONA.

Emil Abderhalden, Bruno Bloch u. Peter Rona, *Abbau einiger Dipeptide des Tyrosins und des Phenylalanins bei einem Falle von Alkaptonurie*. Vff. wollten die Frage entscheiden, ob Tyrosin u. Phenylalanin bei der Alkaptonurie in gleicher Weise abgebaut werden, wenn sie als solche u. in Form von Polypeptiden mit anderen Aminosäuren gebunden eingeführt werden, ferner, ob die Struktur des Polypeptids beim Abbau von Einfluß ist. Folgende Dipeptide wurden auf ihre Fähigkeit, Homogentisinsäure zu bilden, untersucht: Glycyl-l-tyrosin, Glycylphenylalanin, Phenylalanylglycin, Alanylphenylalanin, Phenylalanylalanin, Leucylphenylalanin. Mit Ausnahme des Glycyl-l-tyrosins handelte es sich stets um Racemformen. Die Verss. zeigen, daß alle angewandten Dipeptide in engen Grenzen die ihrem Gehalte an Tyrosin resp. an Phenylalanin entsprechende Menge Homogentisinsäure lieferten. Ein Einfluß der Struktur der Dipeptide war nicht bemerkbar. Diese Resultate geben einen weiteren Beweis, daß die synthetischen Polypeptide im menschlichen und tierischen Organismus offenbar in genau derselben Weise abgebaut werden, wie die in den Proteinen enthaltenen Kombinationen der Aminosäuren. Auch wird durch sie wahrscheinlich gemacht, daß der Abbau der verschiedenartigen Polypeptide stets zunächst zu den Aminosäuren führt, und erst diese dann weiter abgebaut werden. — Auch bei subkutaner Zufuhr von Glycyl-l-tyrosin ist der Tyrosinkomponent in gewohnter Weise in Homogentisinsäure abgebaut worden; dadurch ist der endgültige Beweis geliefert, daß die Homogentisinbildung in den Geweben vor sich geht und einen Defekt im endgültigen Eiweißabbau, speziell im Abbau der aromatischen Substanzen, darstellt. Einfuhr von Jodgorgosäure (Dijod-

tyrosin) führte nicht zu einer Vermehrung der Homogentisinsäure. — Schließlich ist noch zu erwähnen, daß mit dem Ansteigen der Homogentisinsäuremenge auch die Harnmenge stets zunimmt, ferner, daß die NH_2 -Werte mit der Menge der reduzierenden Substanzen im Urin ansteigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 435—47. 3/8. [24/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. und Basel. Mediz. Klinik des Bürgerspitals.)
ROMA.

Pharmazeutische Chemie.

M. Scholtz, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1906. (Chem. Ztschr. 6. 153—55. 1/5. Greifswald.)
BLOCH.

A. Barilló, *Apparat und Gesamtanordnung zum Füllen der hypodermatischen Ampullen*. Beschrieben wird ein mit einer dreikantigen Feile versehener Schlittenapp. zum Abschneiden der einzelnen Ampullen in gleicher Länge und die zum Füllen von 121 dieser Ampullen gewählte Gesamtanordnung, welche im großen u. ganzen mit den Hilfsmitteln eines pharmazeutischen Laboratoriums durchführbar ist. 3 Figg. erläutern die Arbeitsweise. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 486—90. 16/5. [10/4.*])
DÖSTERBEHN.

B. Hafner u. F. Krist, *Bemerkungen zur Aschenbestimmung der Drogen mit besonderer Berücksichtigung des Mangangehaltes derselben*. Vf. haben alle in der österreichischen Pharmakopöe officinellen Drogen, sowie einige nicht officinelle, im ganzen 156 Arten, qualitativ auf einen Gehalt an Mn geprüft. Die Prüfung geschah nach der von CRUM entdeckten sogen. HOPPE-SEYLERschen oder VOLHARDschen Rk., indem die Asche von 3—4 g Droge in 8—10 ccm verd., HCl -freier HNO_3 gelöst und diese Lsg. nach Zusatz von etwas Mn-freiem PbO_2 aufgekocht wurde. Cl u. anscheinend auch SiO_2 stören die Rk. Das Ergebnis der Vers. ist, daß die meisten, vielleicht alle Pflanzendrogen Mn-haltig sind, und daß, während einige Drogen einen besonders hohen Mn-Gehalt besitzen, andere nur Spuren davon enthalten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 387—88. 6/7. 399—400. 13/7. Wien-Klosterneuburg. Analyt. Lab. d. Firma PHILIPP RÖDER.)
RÜHLK.

Pietro Cesaris, *Terpin und Benzoesäure*. Aus einer Lsg. von Terpin und Benzoesäure im Verhältnis ihrer Molekulargew. in sd. W. erhielt Vf. beim Abkühlen Krystalle, F. 97° , die vielleicht eine Verb. der Komponenten darstellen. Der neue (?) Körper ist fast unl. in W. bei 15° , l. in sd. W. zu 5% , l. in A., wl. in Ä., löslicher in Glycerin, Chlf., unl. in CS_2 , Ben., PAe., Terpentinöl. Seine therapeutische Verwendung kann der neue Körper vor allem bei Respirations- u. auch Herkrankheiten finden. (Boll. Chim. Farm. 46. 495—96. Juli; Giorn. Farm. Chim. 56. 337—38. 15/8. Lodi.)
ROTH-Cöthen.

B. Hafner, *Über die Wertbestimmung von Samen Strychni und der daraus hergestellten officinellen Präparate*. Während die Alkaloidbestimmungsmethode bei Samen Strychni nach Vorschrift der österreichischen Pharmakopöe zur Extraktion eine Äther-Chloroformmischung u. zur Erzielung alkal. Rk. NH_3 benutzt, wird zur Wertbest. des Extraktes u. der Tinktur reines Chloroform, bezw. Na_2CO_3 gefordert. Vf. zeigt an Beleganalysen, daß durch die Verschiedenheit der Methoden große Differenzen in den Resultaten entstehen, und schlägt vor, die Prüfungsvorschrift für Extractum und Tinctura Strychni mit der für Samen Strychni in Einklang zu bringen, indem gleichmäßig nach Übersättigen mit NH_3 eine erschöpfende Auslaugung mit Äther-Chloroformmischung vorgenommen wird. (Ztschr. Allg. Österr.

Apoth.-Ver. 45. 327—29. 1/7. Wien-Klosterneuburg. Analyt. Lab. der Firma PHILIPP RÖDER.) LÖB.

Albert Sartorius, *Über Liqueur Aluminium acetici*. Nach einer Wiedergabe der in der Literatur gegebenen Vorschriften zur Herst. und Haltbarmachung der essigsauren Tonerde, empfiehlt Vf., zur Vermeidung des Gelatinierens einen kleinen Überschuß von CaCO_3 zuzusetzen. 1000 Tle. Aluminiumsulfat werden in 3000 Tln. W. gel. und mit einem Brei von 500 Tln. Calciumcarbonat in 1500 Tln. W. versetzt. Nach beendigter CO_2 -Entw. werden 1250 Teile verdünnter Essigsäure zugegeben. (Apoth.-Ztg. 22. 568—70. 6/7. Marburg. Chem. Lab. der Trauben-Apoth.) LÖB.

Alfred Chaston Chapman, *Campheröl*. Nach Vorschrift der britischen Pharmakopoe bereitetes *Campheröl* (camphorated oil) ist eine fast gesättigte Lsg. von Campher in Olivenöl, die etwa 21% Campher enthält. Da das Öl häufig mit geringerem Camphergehalt angetroffen wird, so hat Vf. versucht, experimentell festzustellen, ob das Öl beim Aufbewahren, wenn das es enthaltende Vorratgefäß öfter geöffnet wird, erheblichen Verlust im Camphergehalt erleidet. Er kommt zu dem Schlusse, daß, wenn das Öl sorgfältig bereitet und ebenso aufbewahrt wird, der Verlust an Campher durch Verflüchtigung so gering ist, daß man ihn praktisch vernachlässigen kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 68. 20/7.) HELLE.

Bernard Dyer, *Bemerkung über Campheröl*. Vf. ist der Meinung, daß, wenn *Campheröl* (vgl. vorstehendes Ref.) von niedrigerem als dem vorgeschriebenen Gehalte an Campher befunden wird, dies entweder darauf zurückgeführt werden muß, daß bei der Bereitung nicht die vorgeschriebene Menge Campher verwendet oder daß der Campher nur unvollkommen oder nicht kunstgerecht gelöst worden ist. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 68. 20/7.) HELLE.

E. J. Bevan, *Verlust an Campher in Campheröl*. *Campheröl* (vgl. vorstehende Ref.) verliert, selbst wenn es unter Bedingungen aufbewahrt wird, die eine Verflüchtigung des Camphers begünstigen, nur unbedeutende Mengen dieses Bestandteils. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 69. 20/7.) HELLE.

E. F. Harrison, *Bemerkung über Campherliniment*. Vf. weist darauf hin, daß die (brit.) Pharmakopoe zur Bereitung von *Campherliniment* die Verwendung von Campherblumen vorschreibt, und daß, wenn dies befolgt wird, die Auflösung sehr schnell und ohne Verlust an Campher vor sich geht; wird aber Campher in Stücken verwendet, so ist weit mehr Zeit zur Auflösung erforderlich, und wenn man letztere durch Erwärmen zu beschleunigen versucht, so sind beträchtliche Verluste an Campher unvermeidlich. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 69. 20/7.) HELLE.

Agrikulturchemie.

Paul Ehrenberg, *Die Bewegung des Ammoniakstickstoffs in der Natur*. In der vorliegenden kritischen Studie behandelt der Vf. an der Hand der hierher gehörenden Arbeiten und eigener Unterss. die Verdunstung des NH_3 aus Gewässern, faulenden organischen Fll. u. festen Substanzen, aus Erdboden u. aus auf Erdboden ruhenden NH_3 -haltigen Substanzen, die Auswaschung des NH_3 , den Übergang in leichter bewegliche N-Formen, die chemische, physikalische und biologische Festlegung des NH_3 und endlich die Festlegung und Mobilisation durch Tiere. Von den eigenen Unterss. des Vfs. ist hervorzuheben, daß nach in besondern als zuverlässig erkannten

App. ausgeführten Verss. NH_3 -Verluste durch Verdunstung nur bei stark sandigen, an CaCO_3 -reichen und an zeolithartigen Verbb. u. Humus armen Böden zu erwarten sind. Diese Verluste treten jedoch nur bei höchster Sommertemperatur u. dadurch veranlaßter starker Austrocknung und bei gleichzeitigem, durch starke Düngungen hervorgerufenem hohen NH_3 -Gehalt des Bodens ein und sind immer äußerst unbedeutend.

Nach anderen ausgedehnten Verss. zur Klärung der NH_3 -Aufnahme durch höhere Pflanzen gelangt Vf. zu der Folgerung, daß in Böden mit schwachem wie mit starkem Absorptionsvermögen die Nitrifikation der NH_3 -Verbb. für eine nützbringende Verwertung des als NH_3 vorhandenen Stickstoffs als notwendig anzusehen ist, und daß die NH_3 -Aufnahme durch höhere Pflanzen zwar eine nicht zu bestreitende, jedoch für die ausgiebige Ernährung höherer Pflanzen, mit Ausnahme der säureliebenden, höchst wenig bedeutungsvolle Tatsache ist. (Mitt. des Landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau 4. 1—254. Juli. Sep. v. Vf.)

MACH.

Mats Weibull, Studien über schwedische Ackerböden. Die bei der mechanischen u. chemischen Unters. von 135 verschiedenen Böden gemachten Beobachtungen u. die Beziehungen zu der Rk. der Böden auf P_2O_5 - und K_2O -Düngungen bei Feldverss. werden eingehend beleuchtet. Als Hauptresultate werden angegeben: Zur Klassifizierung der schwedischen *Moränenböden* ist die Best. der in konz. H_2SO_4 l. Tonerde besonders geeignet; man kocht zu diesem Zwecke 10 g Boden, der mit sehr wenig W. zu befeuchten ist, mit 80 cem konz. H_2SO_4 unter Zusatz von einer Messerspitze CuO und 5 g K_2SO_4 (nach dem Aufhören des Schäumens) 4 Stunden. Die Best. der in h. 18%ig. HCl l. P_2O_5 (samt dem P_2O_5 -Verhältnis nach LIEBSCHER) lieferte nur in Ausnahmefällen, d. h. wo sehr wenig P_2O_5 vorhanden war oder wenn Hackfrüchte gebaut wurden, Auskunft über das P_2O_5 -Bedürfnis. Der K_2O -Bedarf der Böden konnte im allgemeinen durch kombinierte Best. des in warmer starker HCl l. K_2O und des in konz. H_2SO_4 l. Al_2O_3 ermittelt werden. Es scheint eine derartige Best. von praktischer Bedeutung zu sein, da die schwedischen Mineralböden in einer bestimmten Wirtschaft meistens von derselben Natur, d. h. Tonerdegehalt und gleichem mittleren K_2O -Gehalt sind. (Journ. f. Landw. 55. 215—31. 8/7. Alnarp.)

MACH.

Rohland, Über einige physikalisch-chemische Vorgänge bei der Entstehung der Ackererde. Vf. beantwortet die Frage, auf welche Weise die Kolloidstoffe in die Ackererde kommen, dahin, daß sie von der Zers. der Feldspate durch W. und CO_2 herrühren. Die abgespaltenen Kolloidstoffe besitzen die Fähigkeit, auf bestimmten Elektrolytzusatz zu koagulieren, wahrscheinlich bedingt durch die gleichzeitig abgespaltenen, aus dem Alkali stammenden Hydroxylionen. In Beziehung zu der Koagulation der Kolloidstoffe steht der Grad der Durchlässigkeit des Bodens. Ackerböden, die kolloidale Hydroxyde enthalten, nehmen bei konstanter Temperatur so viel W. auf oder geben so viel W. ab, bis die Dampfspannung des Kolloides der Tension der Umgebung gleich geworden ist. Dabei änderte sich bei Temperaturänderung der Gehalt an Wasser kontinuierlich. Vf. glaubt, daß die physikalisch-chemischen Vorgänge, die mit Erzeugung von Kolloidstoffen durch hydrolytische Zers. des Feldspates beginnen u. in ihrer weiteren Folge die Koagulation derselben, verbunden mit Quellung, Wasseraufnahme, Kontraktion und Wärmeentwicklung u. teilweise Auflösung der Gele aufweisen, von größerer Bedeutung für die B. der Ackererde sind, als bisher angenommen. Auch die Adsorptionsercheinungen sind teils auf chemische Rkk., teils auf Adsorption, vielleicht auch auf katalytische Beeinflussung zurückzuführen. (Landw. Jahrb. 36. 473—83. 29/5. Stuttgart Techn. Hochschule.)

BRAHM

J. König, in Gemeinschaft mit E. Coppenrath und J. Hasenbäumer, *Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Bodens und der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen.* (Vgl. auch Landw. Vers.-Stat. 61. 371; C. 1905. I. 894.) Sechs typische Bodenarten (Sand-, lehmiger Sand-, Lehm-, Kalk-, Ton- und Schieferboden) wurden einer eingehenden chemischen und physikalischen Unters. unterzogen und die Nährstoffmengen bestimmt, welche den Böden durch die Pflanzen entzogen werden konnten, um so zu Beziehungen zu gelangen, die zwischen diesen Nährstoffmengen und den durch die üblichen Lösungsmittel den Böden entzogenen, bzw. den sonstigen Eigenschaften des Bodens bestehen. Aus den Vers. haben sich folgende Ergebnisse ableiten lassen: 1. Die 6 Böden besitzen sehr verschiedene physikalische Eigenschaften und einen sehr verschiedenen Gehalt an Pflanzennährstoffen. — 2. Auch sind die Nährstoffe durch die angewendeten Lösungsmittel verschieden leicht l., doch war entgegen den früheren Ergebnissen bei anderen Böden hier das Verhältnis der durch die einzelnen, schwachen Lösungsmittel gelösten Mengen für die einzelnen Böden annähernd gleich. — 3. Um daher einen Ausdruck für den leichter l. Anteil von K_2O , CaO oder MgO zu gewinnen, kann man gleichmäßig gut sämtliche Lösungsmittel (Citronensäure, Ammoniumcitrat, NH_4Cl , Essigsäure und CO_2 -haltiges W.) anwenden. Die Anwendung einer 10%ig. NH_4Cl -Lsg. scheint nicht notwendig zu sein, eine 1%ige wirkt genügend stark. Für die Best. des ll. Anteiles der P_2O_5 dagegen empfehlen sich nur 2%ige Lsgg. von Citronensäure und Ammoniumcitrat. Am einfachsten und für alle Fälle brauchbar ist eine 2%ige Lsg. von Citronensäure.

4. Als neues Verf. zur Best. der ll. Nährstoffe kommt die Behandlung des Bodens mit W. unter Druck hinzu; ein 5-stdg. Dämpfen bei 5 Atmosphären erwies sich einstweilen als zweckmäßig. Die hierdurch gel. Nährstoffe kommen den durch die Pflanzen aufgenommenen Mengen wesentlich näher als die durch die chemischen Lsgg. angesetzten ll. Nährstoffmengen. Auch hat sich zwischen dem durch Dämpfen gelösten Bodenkali und dem von den Pflanzen aufgenommenen eine Beziehung herausgestellt, während für P_2O_5 , CaO und MgO bestimmte Beziehungen bis jetzt noch nicht beobachtet wurden. — 5. Als neue Eigenschaft des Bodens kann angesehen werden, daß er aus H_2O_2 größere oder geringere Mengen O zu entbinden vermag. Diese Kraft ist zunächst einer Enzymwrkg. zuzuschreiben, da die Rkk. auf Enzyme auftreten und die katalytische Kraft durch Behandlung mit Enzymgiften (Landw. Vers.-Stat. 63. 471; C. 1906. I. 1181) aufgehoben wird. Zu der Enzymwrkg. gesellt sich aber auch eine Kolloidwrkg. von Mn- und Fe-Oxyden etc. Die O-entbindende Kraft dieser Oxyde kann nur durch HCN zeitweilig aufgehoben werden. Auch besteht eine Beziehung zwischen dem Humusgehalt und der katalytischen Kraft des Bodens; sie stehen bei den 6 Böden, mit Ausnahme des an Mn-Oxyden reichen Tonbodens, in fast geradem Verhältnis zueinander. — 6. Das Wachstum der Pflanzen, bzw. die Nährstoffaufnahme aus den Böden ist außer von der Menge der ll. Nährstoffe auch abhängig von der Feuchtigkeit und der Tiefe der nährfähigen Bodenschicht, derart, daß die Ernte wie Nährstoffaufnahme mit dem Gehalt des Bodens an W. bis zu 60% der wasserhaltenden Kraft, sowie mit der Tiefe der Bodenschicht bis zu 30 cm regelmäßig zunimmt. — 7. Eine zu große Menge l. Düngesalze kann ebenso wie schädliche Salze an sich das Pflanzenwachstum beeinträchtigen. — 8. Eine bestimmte Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften des Bodens und dem Pflanzenwachstum konnte bei den untersuchten Böden bis jetzt nicht festgestellt werden; vorwiegend deshalb, weil die Böden vorher ungleichmäßig behandelt und noch zu kurze Zeit gleichmäßig kultiviert worden sind. (Landw. Vers.-Stat. 66. 401—61. 24/6. Münster i. W. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

Puchner, Über die Verteilung von Nährstoffen in den verschieden feinen Bestandteilen des Bodens. Ein diluvialer grobsandiger Gneisverwitterungsboden erwies sich in seinen feinen Bestandteilen (grober Staub u. Schlamm) als durchschnittlich wesentlich K_2O -ärmer als ein tertiärer bindiger Verwitterungsallem und ein diluvialer mehliger Lößboden. Die mechanischen Bodenbestandteile der 3 Böden werden mit zunehmender Feinheit K_2O -ärmer. Mit fortschreitendem Zerfall wird daher den mineralischen Bestandteilen Kali (u. ebenso Natron) entzogen. Bezüglich der übrigen Bestandteile zeigte sich, daß mit zunehmender Feinheit der Gehalt der Bodenteilen an SiO_2 (mit einer Ausnahme), Na_2O (und Kali) abnimmt, der Gehalt an Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Mn_2O_4 , sowie an Humus (matière noire) zunimmt, und daß CaO , MgO und P_2O_5 ein unregelmäßiges Verhalten in dieser Beziehung aufweisen. (Landw. Vers.-Stat. 66. 463—70. 24/6. Weihenstephan.) MACH.

A. B. Whitson u. C. W. Stoddart, Die Beziehungen zwischen der Acidität des Bodens und dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten. (Vorläufige Mitteilung.) Von verschiedenen Autoren, die sich mit der Unters. saurer Böden beschäftigt haben, ist gezeigt worden, daß diese Böden Phosphatdüngungen brauchen, ohne daß auf den Zusammenhang hingewiesen worden ist, der zwischen der Acidität des Bodens und dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten besteht. Vff. haben während des Sommers 1906 Feld- und Gewächshausverss. mit 19 Böden ausgeführt, von denen 13 sauer waren. Alle sauren Böden hatten Phosphatdüngung nötig, ebenso 3 der nicht sauren (einer nur in sehr geringem Grade). Für den Mangel an ausnutzbarer Phosphorsäure kommt bei den sauren Böden auch deren geringer Kalkgehalt in Betracht. Alle sauren Böden enthielten weniger als 0,05% CO_2 oder 0,11% $CaCO_3$, während die nicht sauren Böden einen beträchtlich größeren Gehalt an Calciumcarbonat aufwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 757—59. Mai. Univ. of Wisconsin, Dep. of Soils.) ALEXANDER.

W. Krüger und B. Heinze, Untersuchungen über das Wesen der Brache. Vf. stellt ausgedehnte Verss. über die Formen und Mengen der N-Verbb. im gebrachten und ungebrachten Boden, über die Veränderung der Mikroorganismenflora im Boden nach Art u. Zahl an. Ferner über N assimilierende Schimmelpilze, über die Organismen, welche die Ackergare bewirken. Vff. konnten nachweisen, daß während des Brachprozesses der Gehalt des Bodens an löslichen N-Verbb., vornehmlich Salpeter, zunimmt. Der Organismengehalt erhöhte sich ganz erheblich nach der ersten Bearbeitung und nahm dann allmählich wieder ab. Der Gesamt-N des Bodens nahm während der Brache anscheinend zu, doch sollen diese Verss. wiederholt werden. Der Gehalt an Gelatine wüchsigen Organismenkeimen erfuhr eine Zunahme durch den Bracheprozess. (Landw. Jahrb. 36. 383—423. 29/5.) BRAHM.

Paul Wagner, R. Dorsch, Siegmund Hals und M. Popp, Die Verwendbarkeit des Kalkstickstoffs zur Düngung der Kulturpflanzen. Nach Laboratoriumsverss., die die Löslichkeit u. Umwandlungsfähigkeit des Kalkstickstoffs aufklären sollten, zieht der Kalkstickstoff an der Luft $W.$ und CO_2 an u. verliert allmählich an N . Er löst sich langsam in $W.$ und erleidet in Berührung mit feuchtem Boden verschiedene Umsetzungen, wobei ein Teil des N in das pflanzenschädliche Dicyandiamid übergehen kann. CO_2 , Humussäure und Wärme begünstigen diese Umsetzungen. Bakterien wirken ihnen entgegen, indem sie den Kalkstickstoff in NH_3 und Salpetersäure überführen. Konzentrierte Lagg. von Kalkstickstoff wirken der Tätigkeit der genannten Bakterien entgegen, so daß B. von NH_3 - u. Nitrat-N nur in sehr verd. Lagg. vor sich gehen kann. Harnstoff-N geht unter allen Verhältnissen auch bei sehr stark verd. Lagg. schneller in NH_3 - und Nitrat-N über als der

Kalkstickstoff-N. Die Art des Bodens beeinflusst die NH_3 -B.; Harnstoff geht im Sandboden schneller in NH_3 über als im Lehm Boden, Kalkstickstoff langsamer im Sandboden als im Lehm Boden. N-Verluste aus dem Boden durch NH_3 -Verdunstung können bei Verwendung von Kalkstickstoff eher eintreten als bei Verwendung von Ammoniumsulfat.

Bei mehrjährigen sehr zahlreichen Gefäßverss., bei denen auf 9 Bodenarten u. zu verschiedenen Kulturpflanzen die Wrkg. von Kalkstickstoff mit der von Chilesalpeter, Ammoniumsulfat und verschiedentlich auch mit der von Ammoniumnitrat, Ammoniumcarbonat, Calciumnitrat, basisch salpetersaurem Kalk, Fischguano und Grünsubstanz verglichen wurde, hat sich gezeigt, daß Chilesalpeter u. Ammoniumsulfat regelmäßig höheren Ertrag und höhere Stickstoffausnutzung als Kalkstickstoff lieferten, und daß die Wrkg. des Kalkstickstoffs um so mehr zurückblieb, je höher die N-Gabe war. Bei Gaben bis zu 1 g N pro Vegetationsgefäß trat eine als n. zu bezeichnende u. durch nachteilige Nebenwrkgg. nicht gestörte Wrkg. des Kalkstickstoffs ein. Das Gesamtergebnis aller Vegetationsverss. ist, daß wenn der Düngewert des Nitrat-N = 100 gesetzt wird, der des Kalkstickstoff-N = 90 war. Hemmend für die Wrkg. des Kalkstickstoffs ist die eventuelle B. von Dicyandiamid im Boden, daher ist seine Verwendung auf saurem, humusreichem und dabei CaO-armem Boden sowie auf untätigem Sandboden und die Anwendung in der wärmeren Jahreszeit zu vermeiden. Ebenso wirken relativ starke Gaben bei verhältnismäßig wenig Feuchtigkeit im Boden, ungleiche Verteilung auf den Acker u. verzögertes oder ungenügendes Unterbringen (NH_3 -Verluste) beeinträchtigend. (Land. Vers.-Stat. 66. 285—372. 8/6. Darmstadt. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

P. Vageler, *Untersuchungen über den morphologischen Einfluß der Düngung auf die Kartoffel*. In analoger Weise wie bei früheren Unterss. (Journ. f. Landw. 54. 1; C. 1906. I. 1042) hat Vf. den Einfluß verschiedener Düngung bei auf jungfräulichem Hochmoorboden gezogenen Kartoffelpflanzen auf Zahl und Länge der Stengel, den Bau der Blätter und den des Stengels in bezug auf die einzelnen Gewebelemente studiert. Aus seinen Unterss. folgert Vf., daß jeder der für das Gedeihen der Pflanze unentbehrlichen Nährstoffe (P_2O_5 , N und K_2O) noch eine ganz bestimmte strukturgebende Wrkg. im Pflanzenorganismus ausübt, daß die *Phosphorsäure* besonders auf die Ausbildung von Stützgeweben, also „gewebeverdichtend“ und unter Umständen die produktiven Gewebe beeinträchtigend wirkt, daß der *Stickstoff* oft auf Kosten der Festigkeit die produktiven Gewebe vermehrt, und daß *Kali* speziell die Schutzgewebe stärkt, gleichzeitig aber auf Stütz- wie Produktionsgewebe günstig, mindestens aber nicht nachteilig wirkt. (Journ. f. Landw. 55. 193—214. 8/7. Königsberg.)

MACH.

J. Golding und H. B. Hutchinson, *Das Wachstum der Zuckerrübe in Mittelengland*. Es sollte durch Verss. im Großen entschieden werden, ob es möglich wäre, beim Anbau der Zuckerrübe in Mittelengland Erträge zu erzielen, die nach Menge und Güte des Prod. den auf dem Festlande im Durchschnitte erreichten nahe kommen. Die Versuchsbedingungen wechselten sowohl hinsichtlich der Art des Bodens u. des Düngers, wie auch der Art des Anpflanzens u. der Behandlung der Rübenpflanzen. Die Ergebnisse der Verss. sind 1., daß durch Verwendung von Kunstdüngern, die N, K u. Phosphate enthalten, nicht nur die Beschaffenheit der Rübe bewahrt, sondern auch der Gesamtertrag auf den Acker an Zucker gesteigert wird, 2. daß schwerer bis mittlerer Lehm Boden sich am geeignetsten für den Anbau erweist, u. 3., daß von den 4 geprüften Arten Kleinwanzleben (Original) den höchsten Ertrag gibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 512—13. 31/5. [26/3.*])

RÜHLE.

v. Seelhorst u. J. Bünge, *Untersuchungen über den Einfluß von Wärme und Sonnenschein auf die Entwicklung des Hafers bei verschiedener Bodenfruchtbarkeit*. Durch die vorliegenden Gefäßvers. sollte ermittelt werden, inwieweit die Witterungsfaktoren bei gleichmäßiger mittlerer Bodenfeuchtigkeit und einer schwachen, bzw. starken N-Düngung in Form von Chilesalpeter auf Entw. u. Wasserverbrauch von Hafer einwirken. Die während der Vegetationsperiode 9-mal vorgenommene Best. der Trockensubstanzzunahme zeigte, daß der Zuwachs auf dem N-armen Boden ziemlich regelmäßig, auf dem N-reichen Boden unregelmäßig verlief, und daß der Nährstoffreichtum in der Zeit des größten Zuwachses von sehr großer Bedeutung ist. Die Stärke der Assimilation und der Wasserverbrauch gingen nicht parallel; vielmehr verbrauchten die Pflanzen an W. in der Zeit der stärksten Zunahme relativ am wenigsten, am Anfang und Schluß der Vegetation relativ am meisten. Das Verhältnis von Wurzeln zur oberirdischen Substanz ist in der Jugend sehr eng und erweitert sich mit fortschreitender Vegetation immer mehr. Die reichliche N-Düngung befähigte die Pflanzen, mit derselben Wurzelmasse eine größere Menge an oberirdischer Substanz zu erzeugen. Der Trockensubstanzgehalt der grünen Ernte stieg mit dem Fortschreiten der Vegetation, der prozentische N-Gehalt nahm überall u. sehr regelmäßig ab. Die Pflanzen des N-reichen Bodens sind stets, u. besonders zu Anfang erheblich N-reicher als die des armen Bodens. Die aufgenommenen N-Mengen zeigen sehr deutlich den Einfluß der N-Düngung; die stark gedüngten Pflanzen enthalten in der ersten Vegetationszeit fast 2-mal, in der letzten Zeit 3-mal soviel N als die schwach gedüngten. Die N-Menge der Wurzeln nimmt etwa von der Mitte der Vegetation an ab. Bezüglich des N-Zuwachses ist ein Einfluß der Besonnung und der Temperatur absolut nicht zu erkennen. (Journ. f. Landw. 55. 233—45. 8/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst und J. Bünge, *Versuche mit Sommerweizen*. Durch die Vers. sollte der Einfluß verschiedener Standweite (1, bzw. 5 Pflanzen pro Gefäß), verschiedener Düngung und verschiedenen Wassergehaltes auf die Entw. der Sommerweizenpflanze studiert werden. Die Ermittlungen erstreckten sich auf die Korn- und Stroherträge, das Wurzelgewicht, den Wasserverbrauch, Gewicht und Länge der Ähren, den mittleren Ährenabstand in der Ähre, die Zahl der gesunden und tauben Ährchen, die Ährenbreite, die Kornzahl in den Ährchen u. das 1000 Korn-Gewicht. Bezüglich der kurz nicht wiedersugebenden Einzelergebnisse s. Original. (Journ. f. Landw. 55. 246—60. 8/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.)

MACH.

Richard Windisch, *Die Nährstoffaufnahme der Paprikapflanze*. Von dem auf einem mit Stallmist gedüngten, kalkhaltigen Lehm gerogenen Paprikapflanzen wurden während der Vegetationszeit 6-mal unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln Proben entnommen und hierin die Trockensubstanz, organische Substanz, N, K_2O u. P_2O_5 bestimmt. Die Trockensubstanzbildung u. die Nährstoffaufnahme werden eingehend besprochen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 552—71. Juni. Keasthely. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

Louis A. Klein, *Methoden zur Ausrottung der Viehsecke*. Nach Beschreibung der als Überträgerin des Texasfiebers bekannten Zecke (*Boophilus annulatus*), ihrer Lebens- und Fortpflanzungsweise und der von ihr verursachten Schädigungen erörtert Vf. die Maßnahmen, die sich für die radikale Vernichtung als wirksam erwiesen haben. Je nach der ortsüblichen Viehhaltung empfiehlt sich die periodische Einreibung der Tiere mit Rohpetroleum, der systematische Wechsel der Weideflächen u. ihre Abschließung von Wiederkäuern, Pferden u. Mauleseln bis zum Absterben der noch vorhandenen jungen Larven, die Aufstallung der Tiere von etwa 10/9. bis

10/4. oder 1/5. des nächsten Jahres oder das Anpfählen der Tiere an stets neuen Plätzen unter Vermeidung neuer Infektion. Die Verfütterung von Schwefel an die infizierten Tiere ist als wirkungslos anzusehen. (U. S. Departm. of Agric. Bur. of Animal Ind. Nr. 110. 1—16. Juni. [20/5.] Sep. v. Vf.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. H. Hobbs, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Laboratorium der Universität Wisconsin*. Nach Abzug von 1,10 SiO_2 ergab *Hübnerit* von Dagoon, Summit, Arizona, 76,13 WO_3 , 23,15 MnO , 0,82 FeO (POEPPPEL Analytiker). — *Epsomit* vom Cripple Creek-Distrikt, Colorado, lieferte 19,35 MgO , 38,51 SO_3 , 42,03 H_2O (HOTCHKISS Analytiker). — *Alunogen* ebendaher hat nach HOTCHKISS folgende Zus., während CAPMANN die in Klammern gesetzten Zahlen erhielt: 8,28 (9,41) Al_2O_3 , 14,44 (4,40) MgO , 34,06 (43,74) SO_3 , 43,86 (43,86) H_2O . (The American Geologist 36. 179—86; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 394. 18/6. Ref. FORD.)

ETZOLD.

W. T. Schaller, *Mineralogische Notizen*. 1. *Halloysit* von Pala, San Diego Co., Californien. Formel $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — 2. *Amblygonit* aus einer große Mengen liefernden Grube bei Pala. — 3. *Gyrolith* von Basalt durchsetzenden Gängen bei Fort Point, San Francisco, ist mitunter zweiaehsig, negative Doppelbrechung, D. 2,39, Formel $5\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. — 4. *Apophyllit* ebendaher, zeigt Umwandlung in Quarz. — 5. *Prehnit* von Lower California, D. 2,90.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Li_2O	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	F
1.	43,62	35,55	0,21	0,26	1,02	0,19	0,23	0,19	0,03	—	18,88	—
2.	—	33,7	0,12	0,09	—	0,31	9,88	0,14	—	48,83	5,95	2,29
3.	53,47	0,22	—	—	32,00	—	—	1,25	—	—	13,21	—
4.	90,58	1,58	—	—	1,87	2,20	—	—	—	—	4,32	—
5.	43,48	24,52	0,34	—	27,19	—	—	—	—	—	4,49	—

Die Analyse von *Boothit* (Campo seco, Calaveras Co., California) führt auf die Formel $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, D. 1,94. — *Pisanit* von Gonzales, Monterey Co., California, hat die Formel $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — Dichter *Bournonit* aus der Boggs Mine, Yavapai Co., Arizona, hat Zus. 6, *Glaukodot* von Sumpter, Oregon, 7.

	S	As	Sb	Pb	Cu	Fe	Zn	Co	Unl.
6.	20,04	2,81	18,99	40,21	15,12	0,35	0,35	—	1,67
7.	18,46	39,84	—	—	—	12,45	—	20,23	9,38

(U. St. Geol. Survey Bulletin 262. 121—44; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 390—91. 18/6. Ref. FORD.)

ETZOLD.

W. T. Schaller, *Die chemische Zusammensetzung des Molybdänockers*. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 331—37. — C. 1907. I. 1454.)

ETZOLD.

J. Krenner, *Manganspinelle in der Hochofenschlacke von Menyháza*. Die gelb-, zimt- oder hyazinthaunen, durchsichtigen bis durchscheinenden Kryställchen mit Härte 7,5 ließen sich durch SS. leicht aus ihrer emailleartigen Matrix herauslösen. LOCZKA fand D^{22} 4,051, D^{18} 4,050, die unten angegebene Zus. u. berechnet daraus die Formel: $45\text{MnO} \cdot 12\text{MgO} (\text{CaO}), 50\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 7\text{Mn}_2\text{O}_3$ oder abgekürzt $(\text{MnO}, \text{MgO})(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3)$:

Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	MgO	CaO	SiO_2	Summa
49,52	1,83	11,18	32,14	4,63	0,22	1,29	100,81

(Ztschr. f. Krystallogr. 43. 473—75. 23/7. Budapest.)

ETZOLD.

Zoltán Toborffy, *Über den Jánosit*. In der Streitfrage, ob der Jánosit (BÖCKH u. EMBZT) mit dem Copiapit identisch ist, wie WEINSCHENK fand, stellt sich Vf. auf Seite des letzteren. Die chemischen Unterschiede können dabei keine Berücksichtigung verdienen, da in derartigen Zersetzungsprodd. stets freie Schwefelsäure entsteht, deren weiteres Verhalten nicht verfolgt werden kann. Weder der quantitativen Analyse des Jánosits, noch der theoretischen Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ des Copiapits ist hiernach eine entscheidende Rolle zu erteilen. Der abweichende Winkelwert beim Copiapit ($108^\circ 4'$ gegenüber 102°), den LINCK angibt, soll auf einem Beobachtungsfehler beruhen. (Ztschr. f. Kristallogr. 43. 369—78. 18/6. Budapest.) ETZOLD.

A. Hutchinson, *Die chemische Zusammensetzung des Lengjenbachits*. D¹². 5,85. Die Analysen ergeben im Mittel das unten stehende Resultat. Daraus erhält man unter der Annahme äquivalenter Vertretungen die einfachste empirische Formel zu $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_{12}$ oder $7\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_5$. Es kann aber auch zwischen den Zahlen der Blei- u. denen der Ag- u. Cu-Atome eine bestimmte Beziehung bestehen, dann würde sich, da das Fe auf Pyritverunreinigung zu beziehen ist, die Formel $\text{Pb}_2(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{As}_2\text{S}_{12}$ oder $6\text{PbS}(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_5$ ergeben. Mit den Analysenresultaten steht einweilen die Formel $6\text{PbS}(\frac{2}{3}\text{Ag}, \frac{1}{3}\text{Cu})_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_5$ am besten im Einklang.

Pb	Ag	Cu	Fe	As	Sb	S	Summe
57,89	5,64	2,36	0,17	13,46	0,77	19,33	99,62

(Ztschr. f. Kristallogr. 43. 465—67. 23/7. Cambridge.)

ETZOLD.

G. Steiger, *Die Einwirkung von Silbernitrat und Thalliumnitrat auf gewisse natürliche Silicate*. Das feine Pulver wurde im Achatmörser mit verschiedenen Mengen der Nitate gemischt und dann im Schießofen in einem zugeschmolzenen Jenaerglasrohr erhitzt. Der nach gründlichem Auslaugen mit h. W. verbleibende Rückstand wurde analysiert. *Analcim* mit der 4-fachen Silbernitratmenge 6 Stdn. erhitzt (auf 250 — 290°) gab einen Rückstand der Formel $\text{AgAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit Thalliumnitrat 48 Stdn. in gleicher Weise behandelt $24\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 23\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2$. Im ersten Falle ist also Silberanalcim, im zweiten eine dem Leucit entsprechende Verb. entstanden. — *Leucit* mit Thalliumnitrat gab dasselbe Molekül wie Analcim, nämlich $24(\text{TiK})_2\text{O} \cdot 27\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Thomsonit* mit Silbernitrat lieferte eine in verd. HNO_3 l., krystallinische, parallel auslöschende Verb. der Formel $18\text{AgO} \cdot 23\text{CaO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$. — *Chabosit* lieferte auf Behandlung mit Silbernitrat durch HNO_3 leicht zersetzbares Prodd. im Verhältnis $19\text{Ag}_2\text{O} \cdot 1\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$. Die Thalliumderivate waren nach dem Verhältnis $18\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 1\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. — Ein weißes, optisch zweiachsiges Thalliumpräparat mit *Stilbit* bestand aus $16\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 1\text{Na}_2\text{O} \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. — *Natrolith* u. AgNO_3 verbanden sich zu $24\text{Ag}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 1\text{Na}_2\text{O} \cdot 31\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 70\text{H}_2\text{O}$, was der Formel $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nahekommt. Das Thalliumderivat entsprach der Formel $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. — *Skolesit* u. Silbernitrat brachten $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + \text{aq}$. — Das Thalliumderivat von *Mesolith* besaß die Formel $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Resultate deuten darauf hin, daß sich Natrolith, Skolesit und Mesolith von der Formel $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ableiten. — *Pektolith* gab mit Silbernitrat kein einfaches Verhältnis. — *Eläolith* u. *Agirin* wurden von AgNO_3 nur wenig angegriffen. (U. St. Geological Survey Bulletin 262. 75—90; Ztschr. f. Kristallogr. 43. 385—89. 18/6. Ref. FORD.) ETZOLD.

F. W. Clarke und G. Steiger, *Über Californit*. Californit wird eine an zwei Punkten gefundene Abart des Vesuvians genannt (Analyse 1 und 2). Analyse 2

führt auf die empirische Formel $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, oder auf die Konstitutionsformel $\text{Al}_2\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_6\text{Al}(\text{OH})(\text{AlO}_2\text{H}_2)\text{H}$ oder, wenn ein Teil des W. nicht wesentlich ist, $\text{Al}_2\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_6(\text{AlOH})_2$. Durch Vergleich von 40 Analysen schließen Vf. auf die Zus. aus folgenden Molekülen, unter denen das erste u. dritte gewöhnlich vorherrschen sollen: $\text{Al}_2\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_6(\text{AlOH})_2$, $\text{Al}_2\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_6(\text{AlO}_2\text{H}_2)_2$, $\text{Al}_2\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_6\text{H}_2$, $\text{Al}_2\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_6\text{Ca}_2$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O
1.	35,86	18,35	1,67	0,39	0,05	5,43	33,51	4,47
2.	36,55	18,89	0,74	0,74	—	2,33	35,97	4,00

	TiO_2	CO_2	P_2O_5	F	ab O — F	Summa	D.
1.	0,10	—	0,02	—	—	99,85	—
2.	—	0,91	—	0,13	0,05	100,21	3,359

(U. St. Geol. Survey Bulletin 262. 72—74; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 384—85. 18/6. Ref. FORD.) ETZOLD.

E. Taccoeni, *Über ein Bariumaluminiumsilicat aus den Calciphyren von Candoglia im Tocetale*. Das Mineral bildet Körner und körnige Aggregate, namentlich am Kontakt zwischen dem Calciphyr u. Quarzpyroxenadern u. -knoten, ist gelblich, vor dem Lötrohr fast unschmelzbar, in der Wärme durch SS. leicht zersetzbar, hat D²⁵. 3,325 u. Härte 6. Es ist in allen anderen Mineralien eingeschlossen, zweiachsig, positiv, schwach doppelbrechend, entweder monoklin oder triklin. Nach Analyse 1 ist die Formel $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$. Viel Ähnlichkeit hat das Mineral mit dem schwedischen *Celsian*, für den Vf. die Werte unter 2 und die Formel $\text{BaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ angibt, und der sich auch optisch ungefähr übereinstimmend erweist. Vf. möchte das Mineral von Candoglia deswegen *Paracelsian* nennen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	Glühverlust
1.	35,37	29,97	—	34,47	0,45
2.	31,90	26,81	—	39,71	1,67

(Rendiconti R. Istituto Lombardo di science e lett., Milano [2] 38. 636—42; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 424—25. 18/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Roccati, *Edenit aus den Seelapen*. Vf. fand den von ihm früher in Gesteinen der Gessothäler (Ztschr. f. Krystallogr. 42. 68) beobachteten farblosen Amphibol in krystallinischem Kalk begleitet von Quarz, Plagioklas, Apatit, Glimmer, Pyrit und Ilmenit so, daß er ihn isolieren und analysieren konnte. Er bildet kleine weißliche oder gelbliche, unregelmäßige Körner oder gestreifte, vollkommen farblose Prismen. Nach der chemischen Zus. ist die Formel $6(\text{R}^{\text{II}}, \text{R}_1^{\text{I}})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Wegen des vollkommenen Mangels an Fe ist es ein typischer Edenit, welchen Namen Vf. auf die aluminiumführenden Amphibole mit keinem oder sehr kleinen Mengen Fe reservieren möchte, während LACROIX bis 5% Fe zulassen wollte. Das vorliegende Vorkommnis enthält Fe_2O_3 nur in Spuren.

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	$(\text{K}_2, \text{Na}_2)\text{O}$	Glühverl.	Summe
49,25	13,82	20,95	11,91	2,80	0,91	99,64

(Rivista di miner. e cristall. ital. 32. 12—16; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 497—98. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Roccati, *Chromhaltiger Omphacit und Eisenpyralolith vom Brocansee (Valle del Gesso di Entraghe)*. In Geschieben oder in kleinen Blöcken, die entweder nur

aus Amphibol oder aus Amphibol und Pyroxen bestehen und den Pyroxengesteinen eingeschaltet sind, schließlich auch als Einschuß im Granit des Colle di Finestrelle, bildet der Omphacit feinkörnig struierte MM. oder solche, die aus 2—3 cm langen Krystallen bestehen. D. 2,9. Die Analyse 1 führt auf die Formel $m\text{RSiO}_3 + n\text{R}_2\text{O}_3$. Vf. hebt die Ähnlichkeit mit dem von LUEDECKE analysierten Omphacit von der Insel Syra hervor. — Der Pyroxen vom Brocansee zeigt eine merkwürdige Umwandlung in Talk, welcher faserige Struktur, hellgrüne Farbe u. weißes Pulver aufweist und reichlich Magnetit enthält. Aus Analyse 2 ergibt sich die Formel RSiO_3 , wo $\text{R} = \text{Fe, Ca, Mg, H}_2$. Nach Vf. stellt das Material einen eisenhaltigen Pyralolith dar.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	52,77	4,75	Sp.	0,84	10,97	13,12	14,52	1,68	0,62	99,27
2.	57,12	—	—	—	10,70	2,68	25,01	—	1,51	100,08

(Bolletino Società geol. ital. 24. 659—66; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 499—500. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

W. Smirnow, *Über ein krystallinisches Verwitterungsprodukt des Augit*. Im Verwitterungalehm des Basaltes vom Berg Hradisch bei Bilin liegen Pseudomorphosen nach Augit. Dieselben sind meist nicht homogen, sondern bestehen zum Teil aus dem *Anauxit* PLATTNERS u. BREITHAUPTS, den auch HAUER analysierte, und dem SCHARIZER die Formel $\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibt. Vf. kommt auf die Analysenzahlen unter 1, die Formel $\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. D¹⁰. 2,524. Behandlung mit MgCl_2 führte nicht zur Verdrängung des Wasserstoffs, sondern augenscheinlich durch Lösen des Ferrosilicats zu weiterem Zerfall, es entstand $\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Der erdige Rest (*Cimolite*) neben dem Anauxit in den Augitpseudomorphosen ergab die Zahlen unter 2, die mit denen SCHARIZERS übereinstimmen u. auf die Formel $\text{H}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ führen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgH	Glühverl.	Summe	Hygrosk. W.
1.	50,75	33,34	2,45	0,32	0,27	12,64	99,77	1,26
2.	56,75	28,43	3,17	0,54	0,34	10,67	99,90	2,72

(Ztschr. f. Krystallogr. 43. 338—46. 18/6. Nowo Alexandria [Rußland].) ETZOLD.

G. Viola, *Der Amphiboldiabas aus der Nurra (Sardinien)*. In dem als Diabas mit Amphibol statt Pyroxen zu betrachtenden Gestein fand Vf. seinen *anomalen Apatit* in ziemlich langen und großen, fast immer zerbrochenen u. gebogenen Krystallen mit dem mittleren Brechungsindex 1,65, niedriger Doppelbrechung, großem Winkel der optischen Achsen (nicht kleiner als 30°). Diese Krystalle sind l. in HCl und geben mit Ammoniummolybdat den gelben Nd. — Der in Drusen u. Äderchen sitzende *Albit* nähert sich dem reinen Albit, während er nach den Auslöschungsschiefen zum Oligoklasalbit gehören müßte. Vf. berechnet aus STEINMETZ' Analyse 10 Albit, 1,3 Orthoklas und 5 CaSiO_3 , von welch' letzterem er annimmt, daß es eine im Feldspat eingeschlossene Unreinheit sei.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
67,18	17,57	4,52	1,07	9,51	99,83	2,623

(Bolletino R. Comitato Geologico d'Italia [4] 6. 106—20; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 496—97. 23/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Viktor Zailer u. Leopold Wilk, *Über den Einfluß der Pflanzenkonstituenten auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Torfes*. Von der Ansicht ausgehend, daß für jede wissenschaftliche Unterr. des Torfes die Best. der botani-

sehen Zus. von grundlegender Bedeutung ist, haben Vff. die physikalischen und chemischen Eigenschaften botanisch reiner, ganz einwandfreier Proben von Torfen und der torfbildenden Pflanzen in unvertorftem, halb- u. ganz vertorftem Zustande studiert. Die Hauptergebnisse dieser Unters. werden wie folgt zusammengefaßt: Die botanische Zus. des Torfes ist sehr verschieden, aber nicht so mannigfaltig als der Zahl der Torfpflanzen entsprechen würde. Die Mehrzahl dieser Pflanzen ist nur torfbewohnend; mächtigere Schichten werden in Österreich nur von Sphagnum- u. Hypnummoosen, Carexarten, Schilf, Eriophorum, Scheuchzeria, Erlen- u. Birkenholz, untergeordnet auch von Heidesträuchern und einigen Wasserpflanzen gebildet. — Die botanische Zus. beeinflußt stark die physikalischen u. chemischen Eigenschaften, die wiederum den Wert und die Eignung des Torfes zu Kultur-, Streu- u. Brennzwecken bestimmen. Von den physikalischen Eigenschaften, die bei Torfen mit sehr entfernt verwandten Konstituenten und besonders bei wenig oder nicht zersetzten deutlich verschieden sind, lassen sich am besten Kohärenz, D. und Volumengewicht, Wasserkapazität, Hygroskopizität und Absorption zahlenmäßig nachweisen; die übrigen Eigenschaften scheinen von der botanischen Zus. weniger abhängig zu sein. Für den Vergleich der Volumengewichte empfiehlt sich die Bestimmung des Gewichtes eines „Normalliters“ fein gemahlener Torfsubstanz. Unersetzte Torfe sind der Zeit u. Menge nach stärker hygroskopisch als stärker zersetzte, obwohl diese mehr von der am höchsten hygroskopischen Humussubstanz enthalten. Die Absorption von gasförmigem NH_3 hängt hauptsächlich von der Menge der freien Humussäure und verwandter Kolloide ab; das gegenüber dem der Hypneen höhere Absorptionsvermögen der Sphagneen beruht auch zum Teil auf dem höheren Gehalt an freier S.

Der Aschengehalt des Torfes ist meistens höher, als ihm nach seiner botanischen Zus. zukommen sollte. Aus der Menge und der chemischen Zus. der Asche des Torfes u. seiner Konstituenten kann mit ziemlicher Sicherheit auf eine event. Beimengung fremder Aschenbestandteile geschlossen werden. Hoch- u. Übergangsmoore enthalten meistens sehr wenig, Flachmoore fast regelmäßig viel fremde Aschenbestandteile. Für die allgemeine Charakteristik von Hoch- und Flachmooren kann daher der Aschen- u. Kalkgehalt und auch die Menge der übrigen Nährstoffe herangezogen werden, ausschlaggebend ist aber immer die botanische Zus. und die genetische B. Von den Aschenbestandteilen der Konstituenten u. Begleitpflanzen werden K- und Na-Salze fast gänzlich, P_2O_5 ziemlich stark, CaO u. Fe fast gar nicht ausgewaschen; Scheuchzeriatorf ist ungemein reich an P_2O_5 , die wahrscheinlich an Fe gebunden ist. Der N-Gehalt des Torfes rührt in erster Linie von dem N-Gehalt der Pflanzen, erst in zweiter Linie von chemischen Prozessen und Chitinüberresten von Tieren her. Von letzteren spielt die NH_3 -Absorption der Humusstoffe die größte Rolle. Angereichert werden im Torfe nur sehr resistente N-Verb. Bemerkenswert ist die auf freie organische S. zurückzuführende stark saure Rk. der Sphagnummoose und unersetzten Sphagnumtorfe. Hieraus erklärt sich zum Teil ihre höhere NH_3 -Absorption und der erhöhte Gehalt des Hochmoorbodens an Säure. Die Elementarzus. der organischen Torfsubstanz ist wesentlich nach der botanischen Zus. des Torfes verschieden; sie wird beeinflußt je nach der Art und Menge der einzelnen Konstituentengruppen, wie äther- und alkohollöslicher Extrakte, Humusstoffe und Humate, celluloseartige Verb. etc. Elementaranalysen lassen nur bei Berücksichtigung der Extraktstoffe und des Zersetzungsstandes des Torfes Schlüsse auf die Anreicherung oder Abnahme von C, H u. O der Pflanzensubstanz zu. Die Differenzen im Heizwerte betragen bei den untersuchten Torfen mehr als 25%, so daß von einem annähernd gleichen Brennwerte der asche- u. wasserfreien Substanz nicht gesprochen werden kann. Die DULONGsche Formel, sowie die von Cellulose und Humussäure ausgehenden Formeln sind weder für unersetzte, noch

besser sersetzte Torfe mit hinreichender Genauigkeit zutreffend, sondern nur die calorimetrische Unters. (Ztschr. f. Moorkultur u. Torfverwert. 1907. 1—100. Juli. Sep. v. Vf.)

MACH.

G. Kraemer, *Beitrag zur Frage der Erdölbildung*. Die Resultate der gemeinsam mit WEGER unternommenen Unters. stimmen im großen und ganzen mit den Thesen ENGLERS (Chem.-Ztg. 30. 324; C. 1906. II. 1017) überein. Mit der von KRAEMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1212; C. 1902. I. 1173) vertretenen Ansicht, daß im Algenschlamm der Moore die wichtigste Brutstätte für das Material zur Erdölbildung zu erblicken sei, würde der NEUBERG'sche Gedanke (S. 265 und C. 1906. II. 1132) wohl in Einklang zu bringen sein. Der in Mooren nachweisbare N braucht keineswegs nur von tierischen Gebilden abstammend, sondern kann auch von Pflanzeneiweiß herrühren (wie der N der Steinkohlen). Manche Erdölfractionen, wie Wietzer, Tegernseer und einige galizische Öle enthalten nur Spuren oder gar keinen N. Das bei gewissen Anteilen des Erdöls beobachtete optische Drehungsvermögen kann weder nach der einen, noch nach der anderen Seite als Beweis für dessen Abstammung dienen. Das ergiebigste Material für die *Erdölbildung* ist nach den Vers. der Vf. das *Algenwachs* (auch *Montanwachs* genannt), ein aus freien Fettsäuren und einsäurigen Estern hochmolekularer Struktur bestehendes Gemisch, das leicht spaltbar ist in all die Stoffe, welche im Erdöl gefunden werden. In allen Erdölen, welche die Vf. untersuchten, war Wachs nachzuweisen, womit der Beweis erbracht ist, daß das Erdöl in der Regel kein Destillat, sondern ein vorsugsweise durch Druck entstandenes Spaltprod. ist.

Bei der fraktionierten Dest. von Erdölen beginnt, wenn das Thermometer auf 280—300° gestiegen ist, Zers.; über 300° ist diese von lebhafter Gasentw. (CO, u. CH₄, nachweisbar sind auch CO u. Wasserdampf, bei noch steigender Temperatur H₂S und ungesättigte KW-stoffe) begleitet; dann verringert sich auch die D. des Destillats merklich. Im Anfangstadium werden vorsugsweise die Reste von wachsartigen Stoffen gespalten, bei höherer Temperatur beginnt die Spaltung hochmolekularer KW-stoffe und deren Rückbildung zu niedriger siedenden, sowie die Zers. S- (und bisweilen auch N-)haltiger Komponenten. Bei der Wachsspaltung im hohen Vakuum geht der größte Teil dieser Stoffe mit dem Solar- und Paraffinöl fast unzers. über und krystallisiert bei deren Erkalten mit dem Paraffin zusammen aus. Bei 15° krystallisieren wachssarme, bei 0° und darunter wachsreiche Paraffine (Weichparaffine) aus; in letzteren finden sich Ester vor; z. B. enthält Weichparaffin aus Wietzer Erdöl 0,73% Ester. Weit mehr Wachs findet sich, wenn bei genügend hohem Vakuum dest. u. die Zers. möglichst verhindert worden ist, im verbleibenden asphaltartigen Rückstand; so besonders bei hannoverschen Erdölen, wie Wietzer 2,00%, Ölheimer 3,95%, Herder 3,11% Ester. Diese merkliche Menge veranlaßt den Vf., das Wachs mit dem Erdöl in Zusammenhang zu bringen, sumal auch die im hannoverschen Erdöl vorkommenden Naphthensäuren als sekundäre Prodd. des Wachses angesehen werden müssen. Vf. ist also (in Übereinstimmung mit POTONIE) nach wie vor der Meinung, daß als Entstehungs-herd für den Rohstoff des Erdöls in erster Linie der Inhalt der Moore (Seeschlick oder nach POTONIE *Fimlechlamm* oder *Sapropel*) anzusehen ist.

Seine Annahme ist die folgende: In tief eingeschnittenen Buchten glazialer Meere gediehen wachsbildende Algen. Wurden Teile dieser Buchten abgeschnürt, so daß Landseen entstehen konnten, so begann nach deren Auffüllung mit Algenschlamm die Vertorfung, und nachdem diese einen tragfähigen Boden geschaffen hatte, auf ihm die Vegetation von Gewächsen höherer Ordnung. Durch deren immer wieder erneutes Einsinken in den Algenschlamm wurden *Steinkohlen*, bzw.

Braunkohlen, gebildet. In den von steilen Ufern eingefassten Buchten verblieb es bei der Algenwucherung, über welcher keine tragende Torfdecke gebildet wurde. So entstand das Algenwachs, das wesentlich nur durch den bei dem weiteren Einsinken der Erdrinde entstehenden Druck und die dabei freiwerdende Wärme die Umbildung zu Erdöl erfuhr. — Über die Ursachen der verschiedenartigen Zus. der Erdöle stimmt der Vf. mit ENGLER überein. Wenn für den Rohstoff des Erdöls vorzugweise nur das Wachs in Frage kommt, so bedarf es der These 5 von ENGLER (wonach die Fette zunächst verseift, also in Glycerin und Fettsäuren gespalten u. letztere alsdann in Erdölkohlenwasserstoffe umgewandelt werden) nicht. Das leistet das Algenwachs schon in einer Phase. Ebensovienig der These 7, der Annahme einer gewaltsamen Zers. (Druckdest.). Das Erdöl befindet sich auf primärer Lagerstätte und hat in Berührung mit den überlagernden undurchlässigen Schichten je nach der Länge des zurückgelegten Weges und der Dauer der Berührung einen Teil seines Gehaltes an hochpolymerisierten und asphaltartig gewordenen Stoffen eingebüßt. Der Asphaltgehalt ist nicht entscheidend für das geologische Zeitalter, sondern allenfalls für die Größe des Druckes und der Wärme, denen der Rohstoff unterlegen hat. Diese ist für das Maß der Umbildung, für die relativen Mengen der aus dem Rohstoff entstandenen gesättigten und ungesättigten KW-stoffe entscheidend, welche letzteren die Naphthene, gemischten Polynaphthene und anderen hochsd. Komponenten ihr Dasein verdanken. (Chem.-Ztg. 31. 875—77. 6/7.) BLOCH.

F. Henrich, *Die Aktivität der Luft und der Quellgase*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 393—400. 5/7. [10/5.*] Erlangen. Vortrag auf der XIV. Hauptvers. d. Dtsch. Bunsengesellsch. in Hamburg.) SACKUR.

Analytische Chemie.

Junkers, *Das automatische Calorimeter von Professor Junkers*. Vf. hat sein Calorimeter, bei dem die von der Brennstoffflamme entwickelte Wärmemenge an einen Wasserstrom übertragen wird, dadurch verbessert, daß das Verhältnis der Gas- zur Wassermenge konstant gemacht worden ist, so daß die Temperaturdifferenz direkt ein Maß für den Heizwert liefert. Die Temperaturdifferenz des zu- und abfließenden Wassers wird mit einem Thermolement gemessen. Das zur Spannungsmessung des Thermostromes dienende Millivoltmeter zeichnet auf einen Registrierstreifen eine fortlaufende Heizwertkurve ein. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 520. 8/6. Aachen.) POSNER.

F. Eckhardt, *Der Gerstenbonitier, ein Apparat zur Veranschaulichung der Vollkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Gerste, sowie zur Messung der Korndicke*. Der App. besteht im wesentlichen aus zwei etwas schräg aufgestellten, eben geschliffenen Platten, einer Glas- und einer Metallplatte, deren unterer Abstand 2,2, deren oberer 3,4 mm beträgt. In den Zwischenraum gleitet von einem Zählbrett für 100 Körner die zu untersuchende Gerste herab und verteilt sich über die ganze Fläche, je nach ihrer Korndicke. Die in der Überschrift angegebenen Eigenschaften lassen sich ohne weiteres erkennen u. zahlenmäßig festlegen. Der App. wird vom Mechaniker KOLLMANN, München, Hofstatt 3, ausgeführt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 412—16. 2/8. München. Betriebslab. der Pschorrbrauerei.) MEISENHEIMER.

Endre v. Kazay, *Die Bestimmung des Brechungsindex verschiedener Flüssigkeiten*. Vf. bespricht einige Methoden und App. zur Best. des Brechungs-

index u. beschreibt eine von ihm erdachte einfache Vorrichtung, die seiner Ansicht nach dazu geeignet ist, der Best. dieser Konstante namentlich im Apothekenlaboratorium mehr Eingang zu verschaffen. Er hat seinen App. aus folgender Überlegung heraus konstruiert: Eine optische Linse ist als eine Kombination zweier mit ihrer Grundfläche aufeinander gelegter Prismen anzusehen, deren Brechung ebenso vom Stoffe der Linse abhängig ist, wie beim Prisma; also gilt für sie die Gleichung $n = 1 + r/p$, worin n den Brechungsexponenten des Stoffes der Linse, r den Krümmungsradius und p die Brennweite der Linse bedeutet. Füllt man ein gleichmäßig gekrümmtes Uhrglas mit einer Fl. u. bedeckt es dann mit einer Glasplatte, so erhält man eine plankonvexe Linse, deren Brechungsexponent bestimmbar ist, wenn man die Größen r und p ermittelt. Der dazu vom Vf. konstruierte App. besteht aus einem von einer Glasplatte gebildeten Tischchen, das zwei kreisförmige kleine Öffnungen enthält und unterseits schwarz lackiert ist; setzt man mittels eines runden Ausschnittes über diese Öffnungen ein mit einer Fl. gefülltes Uhrglas und belichtet dies mit Hilfe eines unter dem Tischchen angebrachten Spiegels, so läßt sich auf einer mattgeschliffenen Glasplatte, die auf einem senkrecht zum Tischchen befestigten, mit Einteilung versehenen Stativ verschiebbar angebracht ist, erkennen, in welcher Entfernung vom Tischchen die durch die Öffnungen der Glasplatte hindurchgehenden Lichtstrahlen (im Brennpunkte) zusammentreffen. Ist der Brechungsexponent der betr. Fl. bekannt, so läßt sich aus ihm und der Brennweite des gefüllten Uhrglases nach der Gleichung $r = (n - 1) p$ der Krümmungsradius der Linse berechnen. Der Genauigkeit halber empfiehlt Vf., den Wert r aus mehreren Fl. von bekanntem Brechungsindex zu berechnen u. ihn durch eine Exponentialkurve für jede Brennweite brauchbar zu machen.

Der Abhandlung ist eine Tabelle mit den nach diesem Verf. bestimmten Brechungsexponenten einiger vielgebrauchter äth. Öle beigegeben. (Pharm. Post 40. 507—9. 14/7. Ö-Gyalla.)

HELLE

P. Nawiasky und S. Korsohn, *Über die Bestimmung der Härte des Wassers*. Die Best. der MgO im Wasser neben dem CaO ist für die Beurteilung des V. von Verschmutzungen im Grundwasser oder Flußwasser, das Abgänge von Fabriken empfängt, nicht unwichtig. Der Grund für die Nichtbeachtung der MgO liegt in der Schwierigkeit der bisherigen Methoden, die eine gewichtsanalytische Best. nicht haben umgehen lassen. Zur Best. der gesamten und transitorischen Härte eignet sich das Verf. nach PFEIFER (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 193; C. 1902. I. 895). Die *Magnesia* läßt sich nach MOHR aus der Gesamthärte u. dem CaO-Gehalt berechnen oder nach PFEIFER aus dem neutralisierten W. durch Kalkwasser ausfällen u. im Filtrat aus dem Kalkverluste ermitteln. Vff. haben weniger genaue, aber für praktische Zwecke ausreichende Werte erhalten, wenn sie so verfahren, daß bei Ggw. eines Überschusses von Natronlauge und Na_2CO_3 die Mg-Salze als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u. die CaO-Salze als CaCO_3 gefällt wurden, wobei eine äquivalente Menge NaOH oder Na_2CO_3 verschwindet. Bestimmt man vor dem Zusatz und nach der Fällung den Gehalt des Alkaligemisches an NaOH, so zeigt der Verlust an letzterem die Menge der vorhandenen MgO an. Dabei ist die atmosphärische CO_2 möglichst fernzuhalten. 100 ccm W. werden nach PFEIFERS Vorschrift neutralisiert, sodann noch h. in einen 200 ccm-Meßkolben übergeführt, mit einem Überschuß des Alkaligemisches versetzt, dessen Gehalt an NaOH vorher durch Titrieren unter Zusatz von Phenolphthalein und Methylorange festgestellt ist, u. nach kurzem Stehen wird mit CO_2 -freiem dest. W. auf 200 ccm aufgefüllt. Man filtriert durch ein schnellaufendes Filter 100 ccm ab und bestimmt den Gehalt an NaOH u. Na_2CO_3 im Filtrate. Der Verlust an NaOH $\times 2,8$ entspricht dem Werte der MgO in deutschen Härtegraden, in gleicher Weise der Verlust an Na_2CO_3 dem Gehalte an CaO. Genauer ist die Modifikation

von MONHAUPT (Chem.-Ztg. 27. 501; C. 1903. II. 144). Die Rotfärbung des Phenolphthaleins bei der Titerstellung des Alkaligemisches verschwindet nur allmählich, u. der Umschlag ist schwer erkennbar. Es empfiehlt sich deshalb, das Alkaligemisch jedesmal in 30 ccm einer 10%igen BaCl_2 -Lsg., der einige Tropfen Phenolphthalein zugesetzt sind, einfließen zu lassen und den Gehalt an NaOH durch schnelles Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu bestimmen. (Arch. f. Hyg. 61. 348—54. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

S. Korschun, *Über die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser nebst einigen Beobachtungen über Sauerstoffsäure*. Vf. hat mit dem SPITTASchen Verf. der Sauerstoffsäure (Arch. f. Hyg. 38. 160. 235; C. 1900. II. 1160.) Unters. des Isarwassers ausgeführt und dabei die Verf. zur Sauerstoffbest. nach Ramsay und Hornfray (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 1071) und nach MÜLLER (Tenacapparat, Forschungsber. biolog. Stat. PLÖN, 10. 1903) mit derjenigen von WINKLER verglichen. Das Verf. von RAMSAY fußt darauf, daß das farblose Cu_2Cl_2 bei Zutritt von O sich in CuCl_2 umwandelt, und daß dieses bei Ggw. von NH_3 das W. blaufärbt. In einem kleinen Kasten befinden sich 6 zugeschmolzene Glasröhren von gleicher Höhe und Weite, die mit Lsgg. von CuCl_2 in NH_3 von verschiedener Konzentration als Vergleichsfl. gefüllt sind. Das erste Gläschen entspricht 1 ccm O im l. W., das zweite 2 ccm und so fort. In ein gleich großes Reagensglas, das mit geschliffenem Glasstöpsel geschlossen werden kann, wird eine 1—2 cm hohe Paraffinschicht gebracht u. darauf mit einer Pipette, deren Ende ins Öl versenkt wird, so viel von dem zu untersuchenden W. hineingebracht, bis die untere Fläche der Paraffinschicht in gleicher Höhe mit dem Halse des Reagensglases steht. Es werden dann unter die Ölschicht 2—3 Tropfen einer Cu_2Cl_2 -Lsg. in HCl in das W. unter Luftabschluß, darauf NH_3 eingeführt. Die Farbenintensität wird mit den obigen Lsgg. verglichen. Nach Vf. ist die Cu_2Cl_2 -Lsg. nicht haltbar, die Skala des RAMSAYschen App. eine unzureichende, sie geht nur bis 6 ccm O in l. W., u. die Testlsgg. müssen öfter erneuert werden. — Mit dem Tenacapp., der auf volumetrischem Prinzip beruht, hat Vf. keine befriedigenden Resultate erhalten. Bei diesem Vf. werden aus 100 ccm W. die Gase event. nach Zusatz von NaOH durch Kochen ausgetrieben u. in einem Meßzylinder über Öl aufgefangen. Sie gelangen nach Feststellung ihres Vol. in ein V-förmiges Rohr, in dem sich Cu-NH_4 -Lsg. befindet. Hier wird der O absorbiert. Der zurückbleibende N wird in das Meßrohr zurückgeführt und gemessen. Die im W. vorhandene freie CO_2 soll durch den Zusatz von NaHO gebunden werden, wodurch auch Fehler entstehen können.

Was das Isarwasser anlangt, so wurde dasselbe vor Eintritt in München etwas reicher an O als unterhalb der Stadt gefunden; das O-Defizit in der Isar ist im Vergleich zu den bei anderen Flüssen erhobenen Befunden klein. Die O-Zehrung im Isarwasser bei Freising ist viel größer als bei Thalkirchen, wie es nach dem höheren Keimgehalte zu erwarten war.

Die Best. der O-Zehrung im W. ist ein sehr viel empfindlicherer Maßstab zum Bemessen des Verunreinigungsgrades des Flusses durch organische Stoffe, als die Best. des augenblicklichen O-Gehaltes. (Arch. f. Hyg. 61. 324—35. München. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Korn u. Kammann, *Der Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit*. Vf. haben eine Methode ausgearbeitet, durch welche es möglich sein soll, festzustellen, ob ein nach einem Reinigungsverf. gereinigtes Abwasser noch fäulnisfähig ist oder nicht. Sie nennen das Verf. den „Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit.“ Dasselbe beruht darauf, die kleinsten Mengen organischen Schwefels in dem Abwasser nachzuweisen. Man versetzt etwa 100 ccm eines zu untersuchenden W. mit annähernd

30 cem Barytwasser (1,5%) u. 5 cem Chlorbariumlag. (1:9) u. erwärmt das Gemisch so lange auf etwa 50°, bis sich ein flockiger Nd. bildet, worüber eine klare Fl. steht. In der Fl. darf durch weiteren Zusatz von BaCl₂ keine Fällung mehr auftreten. Nunmehr wird nochmals Barytlag. zugefügt und dieses so oft wiederholt, bis die über dem Bariumniederschlag stehende Fl. bei weiterem Zusatz eines Tropfens Chlorbariumlag. klar bleibt. Es wird filtriert, das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in wenig w. W. gel., und diese Lag. wieder filtriert. Das vollständig sulfatfrei gemachte Filtrat wird eingedampft, gut getrocknet, der Rückstand in ein kleines Reagensgläschen quantitativ übergeführt, wo es mit einem erbsengroßen, mit Ä. gewaschenen Stückerhen met. Kalium erhitzt wird. Das noch h. Gläschen taucht man in dest. W. ein, wo es zerspringt und seinen Inhalt abgibt. Das Filtrat dieser Lag., die bei Ggw. von organischen Schwefelverbb. in Abwasser Kaliumsulfide enthalten muß, wird mit $\frac{1}{10}$ seines Vol. rauchender HCl, p-Amidodimethylanilin und dann mit 5%iger Fe₂Cl₃-Lag. versetzt. Tritt jetzt eine Blaufärbung ein, so enthielt das zu untersuchende W. organischen Schwefel und war fäulnisfähig.

Verss., dieses Verf. für kolorimetrische Schwefelbest. zu verwenden, sind im Gange. Die Rk. gilt zunächst nur für normal zusammengesetzte städtische Abwasser, bzw. für solche, die damit vergleichbar sind. (Gesundh. Ingenieur 30. Nr. 11. Hamburg. Hyg. Inst. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Jerome Alexander, *Die Bestimmung von schwefliger Säure in Gelatine*. Nach der offiziellen Methode (U. S. Dep. of Agr. Bur. of Chem. Bulletin Nr. 65) wird zur Best. von schwefliger Säure die Substanz mit verd. Phosphorsäure im CO₂-Strome dest., das Destillat in n. Jodlag. aufgefangen und der Überschuß mit Thio-sulfat zurücktitriert. Da in manchen Fällen die Reduktion des Jods durch andere Substanzen, als SO₂, hervorgerufen wird, so wird meist das Jod durch Kochen entfernt und die entstandene Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. Vf. weist darauf hin, daß in vollkommen einwandfreier *Gelatine* von verschiedenen Analytikern in derselben Probe SO₂ in beträchtlich wechselnder Menge (0,0003, 0,012 und 0,04%, gravimetrisch bestimmt) ermittelt worden ist. Die gefundene Schwefelsäure stammt wahrscheinlich von mitgerissenem organ. S, dessen Menge von der Stärke und Dauer des Erhitzens u. der Konzentration des Destillates abhängig zu sein scheint. Es sind Verss. im Gange, um die wahrscheinliche Größe des Fehlers und dessen Ursache festzustellen. Dem entspricht, daß MENTZEL (Ztschr. f. Untera. Nahrung- u. Genußmittel 11. 320; C. 1906. I. 1459) im Hackfleisch einen scheinbaren Gehalt an SO₂ von 0,0014—0,0021% festgestellt hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 783—85. Mai. Lab. of National Glue and Gelatine Works.) ALEXANDER.

Ivar Hoel, *Prüfung von Kontaktschwefelsäure*. Die Schwierigkeit, Anhydrid enthaltende Schwefelsäure für die Titration mit W. zu verd., wird auf die folgende Weise überwunden: Die S. wird in einem kleinen, engen Wägeggläschen abgewogen und das Gläschen umgekehrt mit der linken Hand in eine Porzellanschale gehalten, die genug W. enthält, um den Stopfen zu bedecken, während das Glas geöffnet wird. Der Stopfen wird dann allmählich unter W. mit Hilfe einer gläsernen Pincette entfernt u. Glas, Stopfen u. Pincette mit dest. W. abgespült. Das Verd. der S. läßt sich so in sehr kurzer Zeit ohne Spritzen ausführen. Eine gläserne Pincette stellt man sich in einfacher Weise aus 2 Stücken Glasrohr her, die auf der einen Seite geschlossen und mit Siegelack gefüllt werden. Man erwärmt dann ein U-förmig eng gebogenes Stück Stahldraht und führt die beiden Schenkel möglichst tief in den Lack ein, um eine genügende Festigkeit zu erzielen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 785—86. Mai. [18/2.] Grasselli, N. J.) ALEXANDER.

B. Adan, Über die Bestimmung der Nitrate nach der Methode von Busch. Die Bäst. der HNO_3 mit Hilfe von Nitron (BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4055 C. 1906. I. 470) eignet sich auch zur Unters. von Trinkwasser. Durch anhaltendes Auswaschen des Nd. werden bis zu 2,23% zu niedrige Werte gefunden. Die Ggw. von HNO_3 wirkt störend, da das Nitronnitrit zum Teil mit niederschlägt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 229—33. Juni. [24/4.*].) **MEISENHEIMER.**

Paul Wagner, R. Kunze u. W. Simmermacher, Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. Nach Darlegung der zurzeit geltenden Vorschriften werden die Vorzüge und Nachteile der bei der Ausfällung der P_2O_5 aus dem citronensauren Auszug in Betracht kommenden Methoden, ihre Fehlerquellen u. die bei ihnen einzuhaltenden Vorsichtsmaßnahmen beleuchtet. Sehr ausgedehnte vergleichende Unters., deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die P_2O_5 im citronensauren Auszug läßt sich mit vollkommener Schärfe und bei Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaßnahmen mit vollkommener Übereinstimmung nach einer der 5 Methoden: a) Verbandmethode mit SiO_2 -Abscheidung durch Eindampfen mit HCl , b) Darmstädter Methode mit SiO_2 -Abscheidung durch Erhitzen mit Citratmagnesiummischung, c) Methode von NAUMANN, d) Molybdänmethode und e) Verf. von V. LORENZ bestimmen. — 2. Die direkte Fällung liefert nur dann Werte, die sich mit denen der genannten Verf. genau decken, wenn die Thomasmehlauszüge bei der KELLNERSchen Vorprüfung keine oder nur äußerst geringe Rk. geben. — 3. In der Ausführung erfordert die Molybdänmethode die weitaus größte Vorsicht, dann folgen absteigend die Methoden unter a), c), e) und b). Das Verf. von VON LORENZ liefert zwar genaue Werte, ist aber umständlich und wegen der HNO_3 -Dämpfe nicht angenehm, auch muß der leicht feucht werdende Nd. mit Vorsicht gewogen werden. — 4. Wenn auch die Verbandsbest., nach welcher die direkte Fällung nur bei Thomasmehlauszügen, welche die KELLNERSche Rk. nicht geben, erlaubt ist, in der Regel zu keinen Differenzen Anlaß geben wird, so dürfte doch die SiO_2 -Abscheidung nach der Darmstädter Methode vorzuziehen sein, da diese Methode auch in vielbeschäftigten Laboratorien durchführbar ist u. in allen Fällen unbedingte Sicherheit gibt, daß ein vollkommen zuverlässiges u. genaues Ergebnis erzielt wird. (Landw. Vers.-Stat. 66. 257—84. 8/6. Darmstadt. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

Guido Goldschmidt, Über den Nachweis von Arsen in Glycerin nach der Vorschrift der Ph. A. VIII und der Ph. G. IV. Die österreichische und deutsche Pharmakopöe schreiben die Prüfung pharmazeutischer Präparate auf As mittels der BETTENDORFFschen Rk. vor. Die äußersten Werte, die für die Empfindlichkeit dieser Rk. von verschiedenen Vf. angegeben werden, verhalten sich wie 1:100, ein Umstand, der nicht allein auf die subjektive Auffassung von Farbentönen, sondern auch, und zwar in höherem Maße auf die verschiedene Herst. u. Anwendung des Reagenses zurückzuführen ist.

Vf. hat sich deshalb zu seinen Vers. einer SnCl_4 -Lsg. bedient, die genau nach den miteinander übereinstimmenden Vorschriften der beiden Pharmakopöen hergestellt worden war. Als As-Lsg. diente eine solche von 1 g As_2O_3 in 100 ccm As-freier, konz. HCl ; 1 ccm derselben entsprach 32—33 Tropfen, 1 Tropfen also rund 0,3 mg As. Diese Lsg. wurde mit konz. HCl im Verhältnis 1:10 verdünnt, und die so erhaltene Lsg. nochmals im gleichen Verhältnisse. Es wurden also 3 Lsg. erhalten, von denen je 1 Tropfen 0,3, 0,03 u. 0,003 mg As entsprach. Vf. hat zunächst die Empfindlichkeit der Rk. in salzsaurer Lsg. genau nach Vorschrift, also 1 ccm der zu prüfenden Fl. auf 3 ccm des Reagenses, festgestellt u. gefunden, daß noch 0,006 mg As_2O_3 sicher nachweisbar sind, entsprechend einem Gehalte von

51*

6,0 mg As_2O_3 in 1 l. Dieses Ergebnis ist auf Glycerin nicht übertragbar, da Vf. eine ungünstige Beeinflussung der Rk. durch Glycerin nachweisen konnte. Wurden nämlich zu 1 cem Glycerin, unter Anwendung der oben erwähnten As-Legg., wechselnde Mengen As_2O_3 hinzugefügt u. dann nach Vorschrift 3 cem SnCl_2 -Lsg., so ließen sich nur noch 0,02 mg As_2O_3 , entsprechend 20 mg in 1 l Glycerin sicher nachweisen.

Eine Erklärung für diese Herabsetzung der Empfindlichkeit der Rk. findet Vf. in der Esterbildung zwischen As_2O_3 und Glycerin, die durch die hohe HCl-Konzentration des Reagenses noch befördert werden dürfte. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 375—77. 29/6. Prag. Lab. der K. K. deutschen Univ.) RÜHLE.

Alfred C. Chapman, *Die Bestimmung kleiner Arsenmengen. Insensitives Zink.* (Vgl. CHAPMAN, LAW, Ztschr. f. angew. Ch. 20. 67; C. 1907. I. 667.) In Erwiderung der Kritik von THOMSON (Chem. News 94. 156; C. 1906. II. 1583) führt Vf. aus, daß neuere Verss. gezeigt haben, daß die Supertension des Cadmiums gleich der des Bleies, also höher als die des Zinks ist, während die des Eisens in Legierung mit Zink wesentlich niedriger ist. Der Erfolg der Aktivierung hängt von der vollständigen Umkleidung des Zn durch Cd ab. Die besten Resultate scheint man zu erhalten, wenn man 4 g Cadmiumsulfat zu 10—15 g Zn in das Entwicklungsgefaß gibt. (The Analyst 32. 247—48. Juli. [1/5.*]) FRANZ.

Alfred C. Chapman u. H. D. Law, *Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. III. Die Reduktion von Molybdänsäure und Vanadinsäure.* (Vergl. vorst. Ref. und ferner GLASSMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 600; C. 1905. I. 771) MoO_3 wird in schwefelsaurer und salzsaurer Lsg. durch Mg oder Zn zu Mo_2O_3 reduziert; ebenso wirkt Zn mit Ni, Ag, Cd oder Pt überzogen. Es bestehen aber große Geschwindigkeitsdifferenzen: mit Pt überzogenes Zn wirkt langsamer als Zn allein, während mit Cd überzogenes Zn am schnellsten wirkt. Der von ROSCOE (Journ. Chem. Soc. London 31. 322) beobachtete Unterschied zwischen der reduzierenden Wrkg. des Zn u. der des Mg auf V_2O_5 bestätigt sich. Etwas schneller als Zn allein reduziert mit Cd überzogenes Zn V_2O_5 zu V_2O_3 ; aber auch Pt-Cd reduziert über V_2O_5 der Grenze der Wrkg. des Mg_x hinaus, wenngleich viel langsamer als Cd-Zn. Verss. mit Pt-Zn-Legierungen geben schwankende Resultate, woraus zu schließen ist, daß die Herst. einer homogenen Legierung aus den beiden Metallen schwierig ist. Eisenhaltiges Zn zeigt auch bei diesen Versuchen eine verminderte Wrkg. Die Elektrolyse von Ammoniumvanadat führt bei Anwendung von Zn-, Zn-, Cd- oder Pb-Kathoden fast bis zu V_2O_3 , während die Reduktion mit einer platinisierten Pt-Kathode bei V_2O_5 stehen bleibt. (The Analyst 32. 250—54. Juli. [5/6.*]) FRANZ.

Alvin J. Cox, *Über die Analyse lignitischer und subbituminöser Kohlen.* Vf. hat vor kurzem (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 1906. I. 890; C. 1907. I. 1596) darauf hingewiesen, daß die offiziellen Methoden (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 1116; C. 1900. I. 371) zwar bei verkockbaren Kohlen, dagegen nicht bei den unverkockbaren Kohlen befriedigende Resultate geben. Dies gilt besonders für die Best. der flüchtigen verbrennbaren Substanz. Bei der Analyse von Philippinen-Kohlen, die zu den sogenannten schwarzen Ligniten oder den subbituminösen Kohlen gehören, hat sich gezeigt, daß, entgegen den Annahmen des Komitees, bei 7 Minuten langem Erhitzen über der vollen Bunsenflamme erhebliche, zuweilen mehrere Prozente übersteigende mechanische Verluste entstehen können. Ähnliche Beobachtungen hat SOMERMEIER (Journ. Amer. Chem. Soc. 28. 1002; C. 1906. II. 960) bei der Analyse von Kohlen aus dem Westen der V. St. gemacht. Vf. empfiehlt des-

halb für die Analyse nicht verkokbarer Kohlen an Stelle der offiziellen die folgende Abbrauchmethode:

Die Probe wird in einem Platintiegel von 20 ccm Fassungsvermögen durch Fächeln mit der Flamme so erhitzt, daß eine gerade sichtbare Menge Rauch am Rand des Deckels entweicht, der sich nicht entzünden darf. Während der Operation darf der Tiegel sich nicht abkühlen, weil sonst durch eindringende Luft ein Teil des fixen Kohlenstoffs oxydiert wird. Die größte Schwierigkeit bereitet das Abrauchen in dem Stadium, wo die KW.-stoffe praktisch vollkommen ausgetrieben sind, und nur noch Wasserstoff entweicht. Da dann kein Rauch mehr sichtbar ist, ist es schwierig, das Gas langsam und gleichmäßig auszutreiben, ohne daß es sich entzündet. Tritt Entzündung ein, so kann man an der Funkenbildung den Verlust an fixem Kohlenstoff beobachten. Bei den Verss. des Vf. erforderte das Abrauchen gewöhnlich 7—9 Minuten, in einem Falle sogar 16 Minuten. Die Übung und das Auge des Analytikers bieten die einzige Kontrolle für die sachgemäße Ausführung. Nach dem Abrauchen wird der Tiegel 7 Minuten lang über der vollen Bunsenflamme erhitzt. Nach Verss. des Vfs. würde ein 4 Minuten langes Erhitzen auch bei der offiziellen Methode genügen.

An der Hand von Beispielen erörtert Vf. sodann den Einfluß, den die Best. der fl. Substanz durch Abrauchen auf die Resultate der Best. von fixem Kohlenstoff u. Asche ausübt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 775—83. Mai [Jan.] Manilla, P. I.)

ALEXANDER.

Philip E. Browning u. W. A. Drushel, *Über das Arsenatverfahren für die Trennung des Magnesiums und der Alkalien.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 141—45. — C. 1907. I. 1466.)

MEUSSER.

R. J. Meyer und A. Schweitzer, *Die titrimetrische Bestimmung und die Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat.* Die Abscheidung des Cers mit KMnO_4 bei Ggw. von Basen wie Na_2CO_3 , NaOH , ZnO , MgO wird zweckmäßig in der Weise angewendet, daß man zunächst wenigstens annähernd den Gehalt an Ce feststellt. Hierzu könnte die Titration mit KMnO_4 dienen, wenn nachgewiesen würde, daß sie richtige Resultate liefert. Die Vff. haben gefunden, daß dies der Fall ist, wenn man ZnO oder MgO in KMnO_4 -Lsg. aufschwemmt und dann mit Cer-Lsg. bis zur Endfärbung titriert. Auf diese Weise wird die Autooxydation des dreiwertigen Ce ausgeschaltet. ZnO liefert nur in der Wärme gute Resultate. Das geglihte Oxyd wird mit W. milchig verrieben, im Erlenmeyerkolben auf 60—70° erhitzt und mit einem gemessenen Volumen einer $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 -Lsg. vermischt. Zu dieser läßt man die neutralisierte Cer-Lsg. aus einer Bürette so lange fließen, bis die überstehende Fl. gerade farblos ist. Die Resultate für den Cer-Gehalt fallen bei Anwesenheit anderer Erden stets etwas zu hoch aus. Der Einfluß eines Th-Zusatzes ist gering, der eines Zusatzes von Al_2O_3 , das einer Superoxydbildung nicht fähig ist, nicht vorhanden.

Die Abscheidung des Cers mit KMnO_4 bewirkt man, je nachdem man das Cer aus einem Gemenge möglichst vollständig oder möglichst rein abscheiden will, in verschiedener Weise. In beiden Fällen bestimmt man das Verhältnis $3\text{CeO}_2 : \text{KMnO}_4$ durch Titration wie oben und löst dann für den ersteren auf 1 g CeO_2 , 0,31 KMnO_4 , 2,8 g Na_2CO_3 (5 Mol.) erhitzt auf 60—70°, bewegt die Lsg. dauernd u. läßt alkal. Permanganat langsam Zutropfen. Das Cerdioxydhydrat fällt mit $\text{Mn}(\text{OH})_2$ als gelber, gut absaugbarer, eventuell mit Didym verunreinigter Nd. Für den zweiten Fall nimmt man auf 1 g CeO_2 u. 0,31 g KMnO_4 höchstens 1,66 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (3 Mol.) Die Abscheidung muß bei Anwendung von Na_2CO_3 in der Weise vorgenommen werden, daß die alkal. Permanganat-Lsg. sur Ce-Lsg. gefügt wird. Will man ohne Titration arbeiten, so läßt man im ersteren

Fälle eine *Lsg.* von 1 Teil KMnO_4 , 9 Tln. Na_2CO_3 + $10\text{H}_2\text{O}$ zu der neutralisierten *Lsg.* der Erden fließen, bis die über dem Nd. stehende Fl. bleibend rot gefärbt ist. Zur Herst. eines möglichst reinen Ce bedient man sich einer *Lsg.* von 1 Teil KMnO_4 u. 5 Tln. Na_2CO_3 + $10\text{H}_2\text{O}$. Den Endpunkt erkennt man etwas unsicher daran, daß die Färbung plötzlich intensiver wird.

Zur Reindarstellung des gefällten Ce behandelt man den Nd. in konz. HCl unter Zusatz von etwas H_2O_2 in der Hitze und fällt dann das Ce aus der stark verd. *Lsg.* durch Oxalsäure. Das Oxalat wird dann mit NaOH und H_2O_2 gekocht, der Nd. ausgewaschen, in konz. HNO_3 gel. und in bekannter Weise in Cerammoniumnitrat übergeführt, dessen erste Kristallisation schon ein Oxyd von der charakteristischen blaßgelben Färbung ergab.

Die von Ce in obiger Weise getrennten Erden ergaben ein braunes Oxydgemisch, das aber noch ca. 0,17% CeO_2 enthält und davon durch Wiederholung der Methode befreit werden konnte. Eine braune Farbe der Didymoxyde dürfte übrigens kein sicheres Zeichen für die Ggw. von Ce bilden. (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 54. 104—20. 28/5. [20/3.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) MEUSSER.

V. Farsøe, Über die jodometrische Bestimmung von Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd. Vf. verwendet an Stelle der von BUNSEN angegebenen Salzsäure zur Wertbest. in Braunstein etc. ein Gemisch von 1—2 g KBr , 20 ccm konz. H_2SO_4 und 80 ccm W. in einem besonderen Apparat (Fig. 22.); durch denselben wird während der Dest. mittels eines in den Hals des Scheidetrichters eingepaßten Rohres CO_2 geleitet. Das freige-

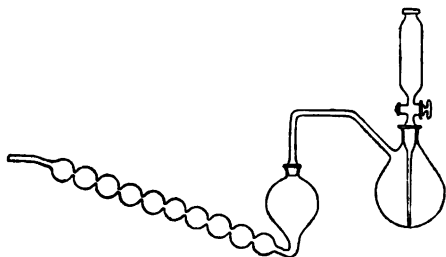


Fig. 22.

gemachte Brom wird in *KJ-Lsg.* aufgefangen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Die Dauer der Dest. beträgt 15—20 Min.

Die angewendete Konzentration der H_2SO_4 wirkt auf das KBr nicht zersetzend ein. Die Methode ergab sehr gute Resultate. (*Ztschr. f. anal. Ch.* 46. 308—10. Mai. [Aug. 1906.] Kopenhagen. Lab. der polytechn. Lehranstalt.) DITTRICH.

Korte, Zur Kobalt- und Nickelbestimmung. Das Verf. von GROSSMANN und SCHÜCK der Fällung, bezw. Trennung des Ni mittels Dicyandiamidinsalzen (S. 183) scheint sehr geeignet für die Erkennung von Spuren von Ni in *Lsg.* und für die Trennung des Ni von größeren Mengen Co. Technisch wertvoll wäre diese Fällung zur Trennung von Zink (s. B. in Legierungen wie Neusilber, Argentan etc.), wenn das im Filtrat enthaltene Zink nicht erst wieder ausgefällt und filtriert werden müßte, sondern direkt nach dem Ansäuern mit Ferrocyankalium titriert werden könnte. Von Wichtigkeit sind dabei auch der Preis und die Haltbarkeit des Dicyandiamidinsalzes. (*Chem.-Ztg.* 31. 643. 26/6. [10/6.] Altena i. W.) BLOCH.

H. Grossmann und B. Schück, Zur Kobalt- und Nickelbestimmung. (Vgl. das vorstehende Ref.) In der Tat läßt sich bei der Trennung von Nickel und Zink mittels Dicyandiamidinsalzen das Zn im Filtrat des Nd. direkt nach dem Ansäuern titrieren, ohne daß es zuerst gefällt und filtriert werden muß. Die Vff. fügen nach Konzentration des Filtrats und Neutralisation mit HCl 10 ccm konz. Weinsäurelsg. (in 100 ccm 20 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) und einige Tropfen FeCl_3 -Lsg. zu; auf vorsichtigen

Zusatz von NH_3 verschwindet die anfangs intensive Gelbfärbung der Fl. plötzlich, doch ist ein größerer Überschuß von NH_3 zu vermeiden. Die Vff. titrieren dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Ferrocyankaliumlg. und stellen den Endpunkt der Titration durch Tüpfelprobe fest. — Die Haltbarkeit des Reagenses ist in fester Form eine unbegrenzte. (Chem.-Ztg. 31. 643. 26/6. [19/6.] Berlin.) BLOCH.

Lily G. Kollok u. Edgar F. Smith, *Der Einfluß von Schwefelsäure auf die Abscheidung von Metallen bei Anwendung einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Anode*. Beobachtungen, die im Verlauf einer Unters. über die Fällung von Metallen mit Hilfe einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Anode gemacht wurden, veranlaßten die Vff., durch besondere Verss. den Einfluß wechselnder Mengen Schwefelsäure auf die elektrolytische Zers. gewisser Metallsulfate zu studieren. Es wurden untersucht: Zn, Cu, Cd, Fe, Co und Ni. Die Resultate sind graphisch dargestellt und können deshalb nicht im Auszug wiedergegeben werden, doch sei erwähnt, daß die Erhöhung des Säuresatzes in allen Fällen die Abscheidung des Metalls mehr oder weniger stark verlangsamt.

Vff. berichten dann noch über Verss. zur Trennung von Metallen mit Hilfe der Quecksilberkathode. In 20 Minuten wurde Cadmium vom Aluminium bei Ggw. einiger Tropfen konz. H_2SO_4 durch einen Strom von 3 A. u. 7 V. vollkommen getrennt. Das Gesamtvolumen der Lsg. betrug 10 ccm. Die Metalle waren als Sulfate zugegen, und swar betrug der Cd-Gehalt 0,25 g, der Al-Gehalt 0,1 g. Unter denselben Bedingungen konnte Cadmium von Magnesium getrennt werden. Zeitdauer 25 Minuten. Die Trennung von Cadmium und Chrom konnte unter sonst gleichen Bedingungen bei Ggw. von 3 ccm konz. H_2SO_4 in 25 Minuten bewirkt werden. Die Trennung von Kupfer und Aluminium erfolgt bei Ggw. von 0,5 ccm H_2SO_4 innerhalb 10 Minuten bei 1 A. Stromstärke und 4 V. Spannung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 797—806. Juni. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

Edgar T. Wherry und Edgar F. Smith, *Die Anwendung einer rotierenden Anode bei der elektrolytischen Fällung von Uran und Molybdän*. I. Uran. Uran wird bei Anwendung einer rotierenden Anode unter folgenden Bedingungen quantitativ gefällt: U_2O_5 0,2613 g, Essigsäure 0,25 ccm, Natriumacetat 4,5 g, Stromstärke 4 A., Spannung 12 V., Temperatur 50°, Zeitdauer 30 Minuten. Die Fällung erfolgt ebenso gut und ebenso schnell bei Anwendung von Ammoniumcarbonat (2 g) als Elektrolyten. Wegen sonstiger Einzelheiten wird auf SMITH „Electrochemical Analysis“, S. 94, verwiesen.

II. Molybdän. Aus angesäuertem Molybdätslg. wird das hydratisierte Sesquioxid in gut haftender Form an der Kathode niedergeschlagen. Die Methode eignet sich nicht nur für die Best. des Molybdäns, sondern bildet auch ein sehr geeignetes Mittel zur Trennung des Molybdäns von den Alkalimetallen. Bedingungen: MoO_3 0,1200 g, verd. H_2SO_4 (1:10) 2 ccm, Kaliumsulfat 1 g, Stromstärke 5 Ampère, Spannung 16 Volt, Zeitdauer 25 Minuten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 806—8. Juni. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

Julius Fleischer u. Heinrich Frank, *Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Alkohol und Äther in ihren Gemischen*. Zur zuverlässigen Best. der Bestandteile eines Ä.-A.-Gemisches existierte bisher nur die Methode der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte, die aber größere Mengen des Prüfungsmaterials erfordert, u. für welche noch Tabellen fehlen. Die einfache, schnelle u. hinlänglich genaue Methode der Vff. beruht darauf, daß Ä.-A. mit Bzn. sowohl, wie mit W. für sich allein mischbar ist, und daß bei gleichzeitigem Hinzufügen dieser beiden Lösungs-

mittel eine Trennung vor sich geht, derart, daß der $\ddot{A}$. mit dem Bsn. und der A. mit dem W. zwei voneinander deutlich abgegrenzte Schichten bilden. Die Volumenvergrößerung des Bsn. ergibt den Gehalt an $\ddot{A}$., die des W. den Gehalt an A. Soll wasserhaltiger $\ddot{A}$ -A. geprüft werden, so wird zuerst das spezifische Gewicht des Gemisches ermittelt und hierauf Bsn. und W. hinzugefügt. Nach Feststellung der Volumenprocente an $\ddot{A}$. wird der Gehalt an was. A., bezw. A. und W. für sich nach folgender Formel bestimmt: $\delta = \frac{10d - a \cdot 0,729}{10 - a}$, worin δ das spezifische Gewicht des was. A., d das spezifische Gewicht des $\ddot{A}$ -A.-Gemisches, a die cem $\ddot{A}$., die abgelesen wurden, 0,729 das spezifische Gewicht des $\ddot{A}$. bedeutet. Aus δ läßt sich dann nach TRALLER die Grädigkeit des A. bestimmen. (Chem.-Ztg. 31. 665. 3/7. Orsova.) BLOCH.

Albert P. Sy, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Aceton*. Vf. hat die MESSINGERsche Methode zur Best. von Aceton in Holzgeist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3368) folgendermaßen modifiziert: In einer weithalsigen, mit Glasstopfen versehenen Flasche werden 10 cem 2-n. NaOH mit genau 1 cem des zu prüfenden Alkohols versetzt, umgeschüttelt u. unter Schütteln 50 cem der eingestellten Jodlag. zugesetzt. Nach 3 Minuten wird mit verd. H_2SO_4 (ca. 2-n.) angesäuert, Stärkelag. zugesetzt und mit Thiosulfatlag. zurücktitriert. Die Zahl der vom Aceton verbrauchten cem Jodlag. entspricht den in 100 cem enthaltenen Grammen Aceton. Für das Zurücktitrieren wird eine 50 cem-Bürette verwendet, die, von unten beginnend, in $\frac{1}{10}$ -cem eingeteilt ist. Nach der Gleichung:



verbraucht 0,01 g Aceton 0,1312 g Jod. Dementsprechend löst man 131,2 g Jod zum Liter und stellt eine Thiosulfatlag. von äquivalenter Stärke her.

Die Methode eignet sich für Alkohole, die viel Aceton, aber nicht über 50%, enthalten. Bei Alkoholen, die weniger als 25% Aceton enthalten, verwendet man für die Thiosulfatlag. eine von unten ab graduierte 25 cem-Bürette und nimmt nur 25 cem Jodlag. Von Legg., die weniger als 5% Aceton enthalten, nimmt man 10 cem und benutzt die 50 cem-Bürette. Die abgelesenen Zahlen bezeichnen dann 0,1% Aceton für jeden verbrauchten cem Jodlag. (Journ. Amer. Chem. Soc. 29. 786. Mai. Univ. of Buffalo.) ALEXANDER.

Emile Gabutti, *Nachweis des Sulfonals im Trional und Tetronal*. Eine die Unterscheidung der 3 Prodd. ermöglichende Rk. konnte vom Vf. nicht aufgefunden werden, dagegen zeigten Sulfonal, Trional und Tetronal beträchtliche Unterschiede in ihrer Löslichkeit in absol. A., vor allem aber in $\ddot{A}$. Ein Teil Sulfonal erfordert bei 15° 65 Teile absol. A., bezw. 133 Teile $\ddot{A}$., 1 Teil Trional 17,5 Teile absol. A., bezw. 15,57 Teile $\ddot{A}$., 1 Teil Tetronal 18,5 Teile absol. A., bezw. 9,83 Teile $\ddot{A}$. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Krystallform; läßt man 1—2 Tropfen der äth. Lag. auf einem Objektträger verdunsten, so erscheint das Sulfonal u. Mk. in Form von farnblätterartigen Krystallgruppierungen, die an Ammoniummagnesiumphosphat erinnern, das Trional in viereckigen Tafeln und das Tetronal in faserig-strahlenförmigen, fast runden Gruppierungen, welche dem Harnstoffoxalat sehr ähnlich sind. Man löse 1 g Tetronal, bezw. 0,5 g Trional in 10 cem $\ddot{A}$. und prüfe den eventuell verbleibenden Rückstand u. Mk. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 483—86; Boll. Chim. Farm. 46. 533—35. Juli. Siena. Lab. f. pharm. Chem. d. Univ.) DÜSTERREHN.

R. Adan, *Untersuchungen über die Bestimmung der Pentosen und Pentosane und ihre praktischen Anwendungen*. Die von TOLLENS und seinen Schülern u. von

COUNGLER ausgearbeiteten Methoden zur Best. der *Pentosen* und *Pentosane* werden ausführlich besprochen und einige danach ausgeführte Analysen mitgeteilt. Das nach der Anfüllung des Furophenylhydrazons im Überschuß vorhandene Phenylhydrazin läßt sich wegen der Ggw. von NaCl nicht durch Oxydation mit CuSO_4 oder FeCl_3 nach dem entwickelten Stickstoff quantitativ ermitteln. — Der Pentosangehalt der enthielten Körner von 6 untersuchten verschiedenen *Kakaosorten* betrug durchschnittlich 1,53%, derjenige der Hülzen 9,96%. Die Best. der Pentosane in Kakaoapulver erscheint daher geeignet, zu erkennen, ob dem Pulver Kakaoschalen beigemischt sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 211—21. Juni 1907. [21/12. 1906.*])

MEISENHEIMER.

Willy Mayer und B. Tollens, *Über die Fucose und die Bestimmung der Methylpentosane in Naturprodukten*. (Vergl. S. 301. 302.) Es werden die genauen Tabellen zur Best. der *Fucose*, bzw. des *Fucosane*, der natürlichen gemischten Methylpentosane u. der *Fucose* neben *Arabinose* aus der gefundenen Phloroglucidmenge angegeben. (Journ. f. Landw. 55. 261—71. 8/7. Göttingen. Agrik.-chem. Lab.)

MEISENHEIMER.

E. Schulze, *Zum Nachweis des Rohrzuckers in Pflansensamen*. Wie die Unters. an Samen von *Pinus Cembra*, von *Corylus avellana*, von *Soja hispida*, an *Weizenkeimen*, ferner an Samen von *Picea excelsa* zeigen, ist es bei der Darst. von *Rohrzucker* in Pflansensamen zweckmäßig, starken (95%igen) A. anzuwenden und die Extraktion bei einer Temperatur von ca. 50° vorzunehmen. Aus den so dargestellten Extrakten kann man den Rohrzucker in vielen Fällen ohne Anwendung des Strontiumverf. isolieren, während das letztere in der Regel den Vorzug verdient, wenn es sich um Samen mit geringem Rohrzuckergehalt handelt. Auch hier ist jedoch ein mittels starkem A. dargestellter Extrakt geeigneter. Offenbar wird die Löslichkeit der Kohlehydrate in starkem A. durch die Ggw. anderer Substanzen in den zerriebenen Samen befördert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 404—11. 3/8. [11/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.)

RONA.

W. F. A. Ermen, *Untersuchung von Handelsstärke*. Vf. empfiehlt, zur Unterscheidung verschiedener Sorten Handelsstärke die Best. der Viskosität ihrer Legg. herauszuziehen. Zu dem Zwecke wird eine gewogene Menge Stärke (1—5 g) mit 230 ccm k. W. in einer Flasche von 250 ccm Inhalt geschüttelt bis Suspension eingetreten ist; dann fügt man schnell 15 ccm einer 10%ig. Leg. von NaOH hinzu und schüttelt unausgesetzt, bis die Leg. säh zu werden beginnt. Nach dem Stehen über Nacht liefert eine solche gleichbleibende Werte. Durch zahlreiche Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß nach diesem Verf. bei derselben Stärke übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden, während verschiedene Stärkearten oder verschiedene Sorten derselben Art hiernach leicht zu unterscheiden sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 501—4. 31/5. [8/2.*])

RÜHLE.

Theodor Koydl, *Über den wahren Wert der Clergetmethode*. Nach eingehender Darlegung der vielfachen Bedenken, die bezüglich der Clergetmethode bei ihrer Anwendung auf Zuckerfabrikationsprodd. bestehen (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 21. 639; C. 97. II. 583 und Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 29. 403; C. 1900. II. 600, sowie ANDRÁK u. STANĚK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 417; C. 1907. I. 1757), berichtet Vf. über Verss., durch welche der Einfluß der Karamelisierungsprodd. der in Betracht kommenden Zuckerarten und deren Zersetzungsprodd. durch Kalkbehandlung auf die Polarisierung studiert wurde. Auf Grund dieser Verss., durch die geseigt wird, daß das optische Verhalten der Überhitzungsprodd. sehr wechselnd und der Voraussetzung der Clergetformel gar nicht entsprechend ist, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß das Prinzip der optischen In-

versionsmethode auf die unreinen Prodd. der Zuckerfabrikation überhaupt nicht anwendbar ist, während gegen das gewichtsanalytische Verf. kaum etwas ins Feld zu führen ist. Dieses Verf. zur *Best. des Zuckers* gibt jedenfalls bei Prodd. des n. Raffineriebetriebes richtigere Resultate und verdient, weiter ausgebaut zu werden. Wahrscheinlich werden bei Anwendung dieser Methode auch noch manche andere Fragen der Zuckerfabrikationspraxis, besonders die der unbestimmbaren Verluste Aufklärung finden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 36. 375—404.)

MACH.

Eug. Collin, *Die getalkten Mehle*. Vf. berichtet über eine in einigen Departements des südlichen Frankreichs neuerdings in größerem Umfange geübte Verfälschung des Weizenmehles durch einen Zusatz von Talk. Zum Nachweis des Talks schüttelt man nach CAILLETET 1 g des Mehles in einem unten mit einem Hahn versehenen Röhrchen mit 60 g Chlf., rüttelt das Gemisch einige Male und läßt absitzen. Nach 6—8 Stunden haben sich die mineralischen Bestandteile völlig am Boden des Röhrchens angesammelt, während das Mehl an die Oberfläche des Chlf. gestiegen ist. Man trennt den Bodensatz von der oberen Schicht und untersucht ersteren auf chemischem Wege. In Betracht kommt ferner die Veraschung und die mkr. Unters. des verdächtigen Mehles. (Journ.-Pharm. et Chim. [6] 25. 465—70. 16/5.)

DÜSTERBEHN.

Wilson H. Low, *Der Nachweis von Formaldehyd in Milch mittels der Leach'schen Modifikation der Salzsäure-Eisenchloridprobe*. Nach Beobachtungen des Vf. gibt formaldehydfreie Milch, wenn sie mit Sals versetzt und dadurch teilweise zum Gerinnen gebracht wird, bei der LEACH'schen Probe ein intensiv violett gefärbtes Gerinnsel, während die FL selbst bräunlich gefärbt bleibt. Vf. warnt deshalb davor, die Ggw. von Formaldehyd als erwiesen anzusehen, wenn nicht die gesamte FL violett gefärbt, und kein Gerinnsel vorhanden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 786—87. Mai.)

ALEXANDER.

A. Bolland, *Über die Guajacreaktion des Oxyhämoglobins*. Da gewisse Ferroverbb. in bezug auf die Guajack. sich genau wie Blut verhalten und die Guajactinktur erst nach Zusatz von Terpentinöl bläuen, hat Vf. Verss. angestellt, um die Bedingungen zu finden, unter welchen die Guajack. des Blutes auch bei Ggw. von Ferrosalzen ausschließlich als Rk. des Hämoglobins anzusprechen wäre. An Stelle der Guajactinktur wurde eine alkoh. Guajaconslg. (1 cem enthält 0,005567 g Guajaconsäure in 92%ig. A.) benutzt. Als Ausführungsform empfiehlt sich für die Blutbest. auf Eisen oder Rost oder bei Ggw. von Ferroverbb. die nachstehende. Das corpus delicti wird mit 1 cem NH₃ (konz.) in einem geräumigen Porzellantiegel befeuchtet, das NH₃ binnen 24—48 Stunden verdunsten gelassen, mit 3—4 cem W. extrahiert, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit 0,15 cem einer 1%ig. Lag. krystallisierter Citronensäure, 5 cem von 0,50%iger alkoh. Guajaconsäurelag. und 1 cem Terpentinöl versetzt. Erscheint die Rk. binnen 10 Min., so ist sie mit Ausschluß der Ferroverbb. dem Hämoglobin zuzuschreiben. Als positive Guajack. ist die Färbung der Schicht unter dem Terpentinöl anzusehen, mit Ausschluß eventueller grünlicher Flocken in der Terpentinölschicht. Über den Einfluß der Citronensäure auf diejenigen Eisenverbb., die ohne Terpentinöl Guajachblau liefern, finden sich kurze Angaben. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 196—203. März. Tarnopol Lab. d. Staatsoberrealschule.)

BRAHM.

O. Schumm, *Benzidin als Reagens auf Blutfarbstoff*. Alkoholische Benzidinlösung, mit Essigsäure und H₂O₂ versetzt, gibt in Gegenwart von Blut eine bläulichgrüne Färbung in einer Empfindlichkeit 1:200000 (Ztschr. f. physiol. Ch. 41.

59; C. 1904. I. 972). Vf. findet, daß Empfindlichkeit, Farbnuance, Geschwindigkeit des Eintritts der Rk. in hohem Maße von Herkunft, Beschaffenheit und Reinheit des Bensidins abhängen. (Pharmaz. Ztg. 52. 604. 20/7. Hamburg-Eppendorf. Allg. Krankenhaus.) LÖB.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Die Bestimmung von Chloroform im Blute anästhetisierter Tiere*. Vf. schließen aus ihren Unterss., daß die Chloroformbestimmungsmethode von NICLOUX, die sich auf die DUMASSEsche Rk. stützt, einfach und schnell ausführbar ist und für die Best. kleiner Mengen CHCl_3 in der Luft u. in einfachen Lsg., wie Harn usw., befriedigende Resultate gibt. Zum Nachweis von CHCl_3 im Blut, besonders in geronnenem, sind die Resultate zu niedrig. Wird die Blutgerinnung durch Oxalate verhindert, so fallen die Resultate besser aus. Vf. empfehlen die CURTIUSsche Methode. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 309 bis 315. 5/6. [1/2.] London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

C. Harold Wright, *Eine Temperaturkorrektion bei der Bestimmung der Dichten aller Öle, Fette und Wachse*. Um die bei t° bestimmte D. (W. von $15,5^\circ = 1$) auf die D. bei $15,5^\circ$ umzurechnen, muß der Ausdehnungskoeffizient des betreffenden Öles, Fettes oder Wachses bekannt sein. Vf. hat denselben mit Hilfe der von ALLEN (Journ. Soc. Chem. Ind. 5. 67) ermittelten Werte nach der Formel $m = (S_t - S_T) : (S_t \cdot T - S_T \cdot t)$ berechnet; hierin bedeuten t und T Temperaturen und S_t und S_T die zugehörigen D.D. Die für 30 Öle, Fette und Wachse für m erhaltenen Werte weichen sehr wenig voneinander ab, so daß es angängig ist, zur Berechnung den für alle gleichen Wert von 0,0007 anzunehmen. Die Umrechnung geschieht dann nach der Formel $S_t : S_T = (1 - m \cdot t) : (1 - m \cdot T)$ oder für $t = 15,5^\circ$ und $m = 0,0007$:

$$S_{15,5} = S_T \times \frac{0,98915}{1 - 0,0007 T}.$$

Vf. hat die hiernach für verschiedene Öle berechneten D.D. durch direkte Best. bei $15,5^\circ$ nachgeprüft und nur Unterschiede, die nie über 0,0004 hinausgingen, feststellen können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 513—15. 31/5. [26/3.*]) RÜHLE.

E. A. Mann und T. N. Kirton, *Die Anwendung der chemischen Analyse zur Untersuchung von Handelsspirituosen*. II. Teil. *Analyse von Kognak*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 287; C. 1907. I. 1642.) Abweichend gegen früher wurden die nichtflüchtigen SS. direkt bestimmt und der Extrakt im Rückstand von 200 ccm nach der Dest. der Äther, Aldehyde und des Furfurols ermittelt. Die Oxydation der höheren Alkohole wurde nur noch in Druckflaschen ausgeführt, welche mittels einer einfachen mechanischen Vorrichtung in einem Wasserbad bei 98° geschüttelt werden. Da das Schüttelbrett des Wasserbades 6 Flaschen aufnehmen kann, und jede Oxydation 4 Stdn. beansprucht, so können täglich bequem 12 Verss. gemacht werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei beständigem Schütteln die Oxydation bereits in 2 Stunden zu Ende geführt, worüber aber die Verss. noch nicht abgeschlossen sind. Im Original ist das Wasserbad abgebildet und eine größere Anzahl von Analysenresultaten in einer Tabelle mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 450—51. 15/5. [8/4.*]) FRANZ.

G. Guérin, *Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säuren in den gefärbten Weinen*. Der Wein wird zuvor zur Entfernung der gel. CO_2 einige Augenblicke am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. 10 ccm des wieder erkalteten Weines versetzt man mit 5 ccm einer 10%ig. Mercuriacetatlg., filtriert

und wäscht Glas, Filter und Nd. so lange mit k. destilliertem W. nach, bis ein Gesamtfiltrat von 300 ccm vorhanden ist. Zu diesem farblosen Filtrat gibt man 10 ccm einer 20%,ig. Seignettesalzlsg. und 6 Tropfen Phenolphthaleinlsg. und titriert mit einer $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge. Gleichzeitig wird mit 5 ccm Mercuriäacetatlg., 295 ccm W., 10 ccm Seignettesalzlsg. und 6 Tropfen Phenolphthaleinlsg. ein blinder Vers. durchgeführt. Multipliziert man die Differenz zwischen den bei der Best. und dem blinden Vers. verbrauchten ccm $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge mit 4,9 und dividiert das Prod. durch 4, so erhält man die Gesamtsäure in 1000 ccm Wein, ausgedrückt als H_2SO_4 . Zur Best. der flüchtigen SS. dampft man 10 ccm des CO_2 -freien Weines in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade sur Extraktstärke ein, nimmt den Rückstand in etwas h. W. wieder auf, wiederholt das Eindampfen noch einmal, löst den Rückstand wiederum in etwas sd. W., läßt erkalten und behandelt die Lsg. wie oben angegeben weiter. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 491—92. 16/5.) DÜSTERBEHN.

E. Glimm, *Zur Extraktbestimmung in der Gerste*. 12 stdg. Stehen von Gerstentrig mit Malzaussug ist zur völligen Aufschließung erforderlich. Erheblich schneller wird die Aufschließung durch verd. SS. bewirkt. Darauf gründet sich folgendes Verf.: 25 g fein gemahlene Gerste werden in einem Nickelbecher mit 100 ccm W. eingeteigt, 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 zugegeben u. zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten langem Kochen kühlt man etwas ab und fügt 1 g $CaCO_3$ hinzu, kühlt dann weiter auf 45° u. versetzt mit 100 ccm Malzaussug und etwa 50 ccm lauwarmem W. Die Temperatur wird dann in 25 Minuten wieder auf 70° erhöht und nach alsbald eingetretener Versuckerung noch 5—10 Minuten bei 70° erhalten. Schließlich füllt man auf 326 g auf und bestimmt auf dem üblichen Wege die D. Der Malzaussug wird in der Weise bereitet, daß grobgeschrotetes helles Mals mit der 4-fachen Menge W. durchgerührt und nach $\frac{1}{4}$ Stde. filtriert wird; der Extraktgehalt wird für sich bestimmt. — Die D. wird nach der Säuremethode um 0,0026 höher gefunden, als beim Arbeiten nach GRAF mit Auffällen auf 325 g; das Mehr wird durch in Lsg. gegangene Kalksalze veranlaßt u. ist bei der Extraktbest. in Abzug zu bringen. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß sie in 2 Stdn. ausführbar ist; die Resultate werden mit den nach GRAF ermittelten Werten übereinstimmend gefunden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 893—95. 27/7. 405—7. 2/8. Danzig. Inst. f. Nahrungsmittelchemie u. landw. Gewerbe d. techn. Hochsch.) MEISENERHEIMER.

Hugh Garner Bennett, *Die Aufstellung von Vorschriften für Hauptpulver für die Gerbstoffanalyse*. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 455—58. — C. 1907. I. 1758.)

FRANZ.

Raymond Ross und J. P. Leather, *Die Bewertung von Ölen, die zur Gasbereitung dienen*. A. SPIEGEL (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 45; C. 1907. I. 849) berechnet den Wert eines Öles aus dem elementaranalytisch gefundenen H-Gehalt; Vf. haben aber bereits früher (The Analyst 31. 284; C. 1906. II. 1294) nachgewiesen, daß die Konstitution der Materialien einen großen Einfluß auf die „Wertzahl“ hat — denn isomere Verbb. können sehr verschiedene Wertsahlen haben —, und daß der Brechungsindex und die D., bezogen auf den Kp., einem ziemlich sicheren Schluß auf den Wert eines Öles zulassen. Die Unters. einiger Öle nach beiden Verf. bestätigt die Bedeutung der physikalischen Konstanten. In Übereinstimmung mit SPIEGEL finden Vf., daß die Jodabsorption eines Öles praktisch bedeutungslos ist. (The Analyst 32. 241—45. Juli. [1/5.*])

FRANZ.

O. Lubenau, *Das Kaffeeinanreicherungsverfahren zum Typhusnachweis im Stuhl*. (Vgl. Arch. f. Hyg. 49. 199. 229; C. 1905. I. 40. 41.) Vf. empfiehlt das Kaffeeinverf. für diesen Zweck. In 100 ccm der Anreicherungsflüssigkeit (FICKES Bouillon,

l. c.) mit 3‰ Kaffein wird 1 ccm Stuhlgang, der event. mit physiologischer NaCl-Lsg. zu verdünnen ist, eingesät, und die Mischung 13 Stunden bei 37° belassen. Nach dieser Zeit Zusatz frischer Anreicherungsflüssigkeit (100 ccm) + 6‰ Kaffein und 13 stündiges Belassen bei 37°. Danach folgt erste Aussaat auf 3 Serien mit je 3—4 Drigalakischalen Lackmusmolkenkaffein-Agar von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ ccm Anreicherungsflüssigkeit auf jede Serie, sodann abermaliger Zusatz von Anreicherungsflüssigkeit mit 9‰ Kaffein; 13—14 stündiges Bebrüten bei 37° und Aussaat auf 3 neue Serien von Nachkulturplatten wie oben. — Vf. beschreibt die Herst. des Lackmusmolkenagars. (Arch. f. Hyg. 61. 232—49. Lab. d. Sanatoriums Beelitz und Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Richard Möhlau, *Über eine färbereichemische Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne*. Sogenanntes weiches Kammgarn besitzt gegenüber hartem eine schnellere und größere Aufnahmefähigkeit für gewisse Säurefarbstoffe, z. B. für die Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Man wägt 1 g des zu untersuchenden Kammgarne in Strangform ab, kocht 5 Min. mit W., spült mit k. W., geht in ein sd. Farbbad ein, das in 50 ccm W. 0,0025 g Bayrischblau DSF (Aktinogen. für Anilinfabrikation) enthält, nimmt nach 2 Min. den Strahn heraus, säuert das Bad mit verd. H_2SO_4 an, läßt das sd. Bad wiederum 2 Min. einwirken u. spült mit reinem W.; alsdann schneidet man aus verschiedenen Stellen 3 mm lange Fadenstücke heraus, bringt sie mit Glycerinlsg. auf ein Planglas und betrachtet sie u. Mk. Überwiegen die nicht oder nur ganz schwach (topisch) gefärbten Fasern, so liegt hartes, überwiegen die gleichmäßig gefärbten Fasern, so liegt weiches Kammgarn vor. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 217—18. 15/7. Dresden. Lab. f. Farbenchemie der Techn. Hochschule.)

HENLE.

Technische Chemie.

G. Plath, *Neuer automatischer Drucktopf für Säurehebung*. Die von den „Deutschen Ton- und Steinzeugwerken A.-G.“ in Charlottenburg unter dem Namen „Reform-Säureautomat“ auf den Markt gebrachte Neu Konstruktion ihres bekannten automatischen Montejus besteht darin, daß anstatt der bisherigen Ventilvorrichtung eine einsige geschliffene Schwimmkugel Verwendung findet. Diese paßt auf zwei ausgeschliffene Sitze, in deren unteren der Preßlufteintritt mündet. Ist die Füllung des Automaten beendet, so hebt die in das Luftventil steigende Fl. die Kugel von dem unteren Sitz ab und nimmt sie bis zu dem oberen Sitz hinauf, der das Ablaufventil darstellt. Durch die freigegebene Preßluft wird die Kugel nunmehr an das Ablaufventil gepreßt, und der Montejus entleert sich. Bei Druckausgleich fällt die Kugel auf den unteren Sitz zurück und schließt so die Preßluft wieder ab. Das neue Ventil kann ohne sonstige Änderung des Montejus gegen das bisherige Ventil ausgewechselt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1186—90. 12/7.; Chem.-Ztg. 31. 703. 13/7. Charlottenburg.)

BLOCH.

Wm. Beaumont Hart, *Der Einfluß des physikalischen Zustandes und der chemischen Zusammensetzung von Handelsblei auf dessen Widerstandsfähigkeit bei der Pfannenkonzentration von Schneefelsäure*. Die Bleipfannen unterliegen neben ihrer allmählichen Abnutzung oft einer plötzlichen, mehr oder minder weitgehenden Zerstörung im Betriebe, deren Ursachen vielfach noch unbekannt sind. Die chemische Zusammensetzung des Pb kann hieran die Schuld tragen, wenn ein Pb vorliegt, das ungenügend entsilbert oder raffiniert wurde, das Bi oder selbst Schlacke und Oxyd enthält. Hierdurch können Legierungen von geringerem F.

entstehen, namentlich bei Ggw. von Bi und Sn; das hierdurch bedingte Lockwerden der Pfannen kann begleitet, besw. befördert werden durch eine chemische Einw. der S. auf das Pb selbst. Eine heftige chemische Wrkg. kann bei einer gewissen Konzentration auch durch die Ggw. von Al, Sn, Zn und Bi eintreten. Geringe elektrolytische Vorgänge können durch gewisse Verunreinigungen bedingt werden, die, wenn sie auch im Anfange unzureichend sind, sich doch durch längere Benutzung der Pfanne allmählich steigern und physikalische und chemische Wrkgg. auslösen können. Heftige und zerstörende Einww. kann Sb verursachen, während As, Cu und Ag weniger gefährlich sind; Cu selbst vermag unter gewissen Bedingungen eine schützende Wrkg. auszuüben. In dem Maße, wie es gelöst wird, kann dann der schädigende Einfluß anderer Verunreinigungen sich geltend machen, und es kann so erklärt werden, wie eine bereits lange Zeit im Betriebe befindliche Pfanne auf einmal der Zerstörung anheimfallen kann. Reines Metall wird unzweifelhaft weniger leicht als unreines angegriffen.

Schädigende physikalische Zustände können verursacht werden durch mangelhaftes Umschmelzen des Pb oder starken Druck beim Walzen; geschieht ersteres bei zu hoher Temperatur, so nimmt das Pb leicht ein loses, krystallinisches Gefüge an. Ein veränderter physikalischer Zustand macht sich selbst bei Pb von außergewöhnlicher Reinheit geltend. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 504—11. 31/5. [5/4.*].) RÜHLE

Fred Bale, *Verarbeitung des Pfannensteins in Salspfannen*. Da die bisher übliche Entfernung des Pfannensteins durch Abhacken zerstörend auf die Pfannen wirkt, empfiehlt Vf., diesen durch Kochen mit etwa dem Vierfachen seines Gewichts an W. oder einer Mischung von W. und Sole in gewissem Verhältnisse zu lösen; es entsteht hierbei eine gesättigte Salzlag., während der Gips als Schlamm zurückbleibt, der nach dem Trocknen auf gebrannten Gips verarbeitet werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 500—1. 31/5. [13/3.*].) RÜHLE

R. Hoffmann, *Metallhüttenwesen*. Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 635—37. 26/6. 651—53. 29/6. 665—67. 3/7.) BLOCH

H. Wedding, *Flußeisen*. Vortrag über Fortschritte in der Erzeugung. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 945—50. 7/6. [29/4.*].) BLOCH

Ottokar Fallada, *Über die chemische Zusammensetzung der Rübensamenknäule, mit besonderer Berücksichtigung der Zusammensetzung der Samenknäule einiger Futterrübensvarietäten*. Vf. teilt die Analysen von ausgelesenen, 4—5 mm im Durchmesser großen Knäulen von 3 Futter- und 1 Zuckerrübensorte mit. Infolge des hohen und sehr schwankenden Rohfasergehaltes (26,95—34,83%, der sandfreien Trockensubstanz) wurde auf sand- und rohfasergefreie Trockensubstanz umgerechnet, aber auch die hierbei gewonnenen Zahlen berechtigen zu keinen bestimmten Schlußfolgerungen. Nach der Zus. der Asche enthalten die Samenknäule ansehnliche Mengen an K_2O , CaO und P_2O_5 . Im Vergleich zur Zus. der Reinasche von reinen Rübensamen ist der P_2O_5 -Gehalt der Asche der Samenknäule um 65—70% herabgedrückt, der CaO -Gehalt stark erhöht, der K_2O -Gehalt wenig verändert. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 353—57. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralver. f. Rübensucker-Ind.) MACH

F. Strohmmer u. O. Fallada, *Über das Saftgewinnungsverfahren nach Hyosor-Rak*. Wie ANDRĚJ, STANĚK u. URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 284; C. 1907. I. 999) kommen Vf. bei ihren vergleichenden Unterss. zu dem Schlusse,

daß das genannte, das Prinzip der Diffusion beibehaltende, ohne Abwässer arbeitende und manche Vorteile bietende Verf. heute schon nicht mehr als aussichtslos zu bezeichnen ist. Nach dem Verf. gewonnene und nach System SPERBER getrocknete *Rübenschnittsel* enthielten 2,79% W., 7,56% Eiweiß, 0,88% Nichtweiß, 0,23% Rohfett, 12,60% Zucker, 48,85% nicht bestimmte N-freie Extraktstoffe, 21,76% Rohfaser, 2,82% Reinasche, 2,51% Sand; die Verdaulichkeit der N-Substanzen betrug 71,85%, der Stärkewert nach KELLNER 58,12%. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 358—62. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralver. f. Rübensucker-Ind.) MACH.

F. Strohmer, *Versuche zur Prüfung des Saftreinigungsverfahrens von Dr. M. Kowaleki und St. Kosakowski*. Die nach dem genannten Verf. (DRP. 138693; C. 1903. I. 680) in der Zuckerfabrik Hullein durchgeführte Saftreinigung wurde mit der dort üblichen verglichen. Nach der tabellarisch wiedergegebenen Zus. der Säfte und Schlammproben ist das neue Verf. in bezug auf Reinigungseffekt nicht hinter der bisher angewandten Reinigungsmethode zurückgeblieben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 363—73. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralver. f. Rübensucker-Ind.) MACH.

H. Claassen, *Über Ausscheidungen in Dampfkesseln der Zuckerfabriken*. SALICH (S. 197) hat die Ggw. von Cu und Zn in einer der von ihm untersuchten Ausscheidungen der Einw. der sauren Zersetzungsprodd. des Zuckers auf die Messingarmatur zugeschrieben. Dem Vf. scheint die frühere Erklärung VIVIENS richtiger, nach der die zur Kesselspeisung verwendeten Brüdenwässer infolge der Einw. ungenügend abgezogener NH_3 -Dämpfe auf die messingernen Heizrohre zuweilen Cu enthalten, welches dann zu Korrosionen der Kesselwandungen führt. Salich bemerkt hierzu, daß die Wrkg. NH_3 -haltiger Brüdenwässer allein die Ggw. so auffallend großer Cu-Mengen nicht erklärt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 374.) MACH.

W. Henneberg u. G. Ellrodt, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Infektionsarten und Infektionsquellen in Kartoffelbrennereien*. (Vergleich der Revisionsbefunde und der bakteriologischen Untersuchungen in 11 Kartoffelbrennereien.) Die mkr. Prüfung der aus verschiedenen Stellen des Betriebes entnommenen Proben ergab Infektion mit Schimmelpilzen, wilden Hefen und verschiedenen Bakterienarten, besonders Milchsäurebacillen; als Schädlinge dürften nur manche Arten der letzteren zu betrachten sein. Durch genaue Probenahme von den einzelnen Stellen läßt sich für jede Brennerei leicht der Infektionsherd feststellen. Die stärkste Infektion fand sich in den reifen Maischen der Gärbottiche vor. Ursache ist fast stets Unsauberkeit im Betriebe, Folgen sind starke Säuresaufnahme und ungenügende Vergärung. Letztere kann indessen auch durch schlechte Verzuckerung veranlaßt sein. Die bakteriologische Unters. ist von höchster Wichtigkeit, um den Ort der Infektion ausfindig zu machen, und um festzustellen, ob schädliche Arten vorhanden sind; sie bildet die notwendige Ergänzung des Revisionsbefundes. Zur Vermeidung der Infektionsgefahr wird vor allem Reinlichkeit im Betriebe, ferner Einhalten richtiger Temperaturen während der Säuerung der Hefenmaische (nicht über 60°) u. Sterilisation des gesäuerten Hefegutes bei 67—75° empfohlen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 264—65. 20/6. 276—77. 27/6. 285—86. 4/7. 297—98. 11/7. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

H. C. Gore, *Die Darstellung von Essig aus Kieffer-Birnen*. Die Kieffer-Birne ist eine große, grobbleichige Birnenvarietät, die in verschiedenen Teilen der Vereinigten Staaten häufig gezogen wird, weil die Bäume sehr tragfähig und gegen

Raupenfraß widerstandsfähig sind. Bei guten Ernten an beliebteren Birnensorten oder an Äpfeln können häufig für Kieffer-Birnen keine lohnenden Preise erzielt werden. Vf. hat deshalb Verss. ausgeführt, um festzustellen, ob Kieffer-Birnensaft für die Herstellung von gutem *Essig* Verwendung finden kann. Diese Verss. haben folgendes ergeben: Der Saft marktreifer Kieffer-Birnen ist nicht zuckerreich genug, um Essig von normaler Stärke (4%, ig.) liefern zu können. Dagegen ist dies bei dem Saft vollkommen reifer Früchte möglich, wenn Gärungsmethoden angewendet werden, bei denen aus dem vorhandenen Zucker die höchst mögliche Ausbeute an Essigsäure erzielt wird. Der im Birnensaft enthaltene Zucker muß durch Vergärung mit ausgelesener Hefe in die größt mögliche Menge Alkohol und die alkoh. Fl. nach dem Schnelllessigverf. in Essig übergeführt werden. Der so dargestellte Essig ist von sehr guter Qualität und in seiner Zus. dem Zäckeressig sehr ähnlich, von dem er sich durch einen hohen Gehalt an Trockensubstanz und den Gehalt an Pentosanen unterscheidet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 759—64. Mai. Bur. of Chem., Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation*. Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. 31. 637—38. 28/6. 667—68. 3/7.)

BLOCH.

Julius Hübner, *Experimentaluntersuchung über den Färbeprozess*. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Best. der Farbstoffmengen, welche von verschiedenen Materialien aufgenommen werden, u. auf das Verhalten der zu färbenden u. gefärbten Materialien. Eine hierbei festzustellende Analogie im Verhalten der tierischen Faser und der Holzkohle einerseits, der Baumwolle u. des Graphits andererseits führt zu dem Schluß, daß der Färbeprozess im wesentlichen ein mechanischer Absorptionsvorgang ist. (Vgl. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 385; C. 1907. I. 441.) Die Absorptionsverss. wurden so ausgeführt, daß gleiche Mengen der zu färbenden Materialien bei gewöhnlicher Temperatur in gleiche Farbbäder gebracht wurden u. nach gewissen Zeiten die aufgenommenen Farbmengen bestimmt wurden. Bei den Verss. mit *Nachtblau* wurde der im Farbbad vorhandene Farbstoff nach RAWSON (Journ. Soc. Dyers and Colour. 4. 82) mit Naphtholgelb 8 titriert. Bringt man nun Baumwolle verschiedener Faserlänge (23—0,7 mm) in Legg. von Nachtblau, so findet man, daß Baumwollgarn eine während 72 Stdn. konstant wachsende Absorption zeigt, während stark zerkleinerte Baumwolle in der ersten Stunde sehr schnell Farbstoff aufnimmt, dessen Menge weiterhin nur sehr wenig vermehrt wird; dabei ist die im letzteren Fall aufgenommene Menge über doppelt so groß wie im ersten, ohne daß eine wesentliche Differenz in der Tiefe der Färbung zu beobachten wäre. Der Grad der Zerkleinerung der Faser hat also bei der Baumwolle einen großen Einfluß auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffs und auf die Geschwindigkeit der Aufnahme. Analoge Verss. mit Wolle ergeben aber, daß die Menge des absorbierten Farbstoffs unabhängig vom Zustand der Faser ist, daß aber die zerkleinerte Faser diese Menge wesentlich schneller aufnimmt. Um nun festzustellen, daß nicht etwa eine bei der in Ggw. von W. erfolgenden Zerkleinerung der Fasern eintretende chemische Veränderung Ursache der verschiedenen Absorption ist, werden zwei Proben künstlicher Seide mit verschiedenen Faserquerschnitten mit Nachtblau gefärbt; in diesem Fall nimmt die feinere Seide so viel Farbstoff mehr auf, daß angenähert Proportionalität zwischen Absorption u. Oberfläche zu bestehen scheint, was auch durch das Verhalten des indifferenten Schmirgels bestätigt wird. Aus dieser Versuchsreihe folgt also eine deutliche Analogie in der Wrkg. von Baumwolle, künstlicher Seide u. Schmirgel auf das Farbbad.

Daß nun diese Analogie eine rein physikalische Bedeutung hat, folgt aus Verss. mit weiteren Farbstoffen, zu denen noch Blutkohle, Graphit u. Kaolin als indifferent

Absorptionsmittel herangezogen wurden. Es wurde durchgehend unter denselben Bedingungen gearbeitet, um direkt vergleichbare Werte zu erhalten. Der im Bade zurückbleibende Farbstoff wurde bei Naphtholgelb S ebenfalls titrimetrisch, in allen übrigen Fällen colorimetrisch bestimmt. In diesen neuen Versuchsreihen wurde die Absorption des Farbstoffes durch die 6 Materialien nach 72 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur, nach darauffolgendem 1-stdg. Erwärmen auf 95° u. dann nach weiterem 72-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt. Aus den für die Absorption des Nachtblaus gefundenen Zahlen geht hervor, daß sie unabhängig von dem Material unter den drei verschiedenen Versuchsbedingungen in ähnlicher Weise fortschreitet. Alle Materialien halten den Farbstoff so fest, daß sie nach einigen Waschungen nicht mehr bluten. Das Verhalten der Blutkohle ist besonders hervorzuheben, da man allgemein annahm, daß diese die absorbierten Farbstoffe nur so lose festhält, daß man letztere durch genügend langes Waschen wieder vollständig entfernen könne, weshalb auch Färbvorgänge nicht durch reine Absorption zu erklären sein sollten. Diese Auffassung erweist sich nunmehr als unrichtig. In h. Marseilleseifenlag. bluten alle diese gefärbten Stoffe stark. — *Naphtholgelb S* wird von Baumwolle und Kaolin gar nicht, von Graphit nur wenig, und zwar in der Hitze viel weniger als in der Kälte, absorbiert; dagegen absorbieren Wolle und Blutkohle sehr stark, in der Hitze aber viel weniger als in der Kälte. In Ggw. von 4% H_2SO_4 absorbieren Baumwolle, Graphit u. Kaolin nur relativ wenig Farbstoff, der aber durch wenige Waschungen völlig entfernt wird, so daß eine eigentliche Färbung nicht eingetreten ist; für Wolle und Blutkohle tritt bei Zusatz von H_2SO_4 eine Erhöhung der Absorption ein, und während Blutkohle, ohne H_2SO_4 , gefärbt, durch Waschen erst nach ca. 3 Wochen wieder entfärbt wird, sind hierzu 8 Wochen erforderlich, falls mit H_2SO_4 gefärbt wurde; ganz ähnlich verhält sich Wolle. — Beim Färben mit *Ponceau RR* wird folgendes beobachtet: Baumwolle absorbiert weder heiß, noch kalt, Graphit ein wenig in der Kälte, gar nicht in der Hitze; das in der Kälte Aufgenommene läßt sich leicht auswaschen. Wolle und Seide absorbieren weniger Farbstoff in der Hitze als in der Kälte, Blutkohle mehr in der Hitze; bei diesen drei Materialien liegt aber das Maximum der Absorption hinter der Abkühlung. In Ggw. von H_2SO_4 absorbieren Baumwolle oder Graphit gar nicht; Wolle, Seide und Blutkohle in der Hitze mehr als in der Kälte und weitere Mengen beim Abkühlen. Wolle und Blutkohle geben bei Färbung ohne H_2SO_4 etwas Farbstoff an k. W. ab, mehr an h. W. u. Soda- und Seifenlag.; nach dem Färben mit S. färbt Wolle k. W. nicht mehr. Blutkohle hält den Farbstoff noch fester zurück als Wolle, Seide aber weniger. Ähnliche Beobachtungen werden bei Färbungen mit *Fuchsin* gemacht. Den sauren Farbstoffen gegenüber sind also die beiden Gruppen: Graphit, Kaolin, pflanzliche Faser und Blutkohle, tierische Faser zu unterscheiden. Auch gegenüber den Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen *Diaminblau FF* und *Kongorot* bleibt diese Gruppierung bestehen, wie auch bei Deckfärbungen mit Nachtblau über *Scharlach RR* oder *Benzopurpurin 4 B*. — *Jod* verhält sich gegen diese absorbierenden Materialien wie ein saurer Farbstoff. (Proceedings Chem. Soc. 23. 144—45. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1057 bis 1073. Juni. Manchester. Victoria Univ. Municipal School of Technol.) FRANZ.

L. Lehmann, Künstliche, organische Farbstoffe. Bericht über Fortschritte (neue Handelsfarbstoffe und Farbstoffpatente) in den Jahren 1904—1906. (Chem. Ind. 30. 199—206. 1/5. 226—33. 15/5. 250—55. 1/6.) BLOCH.

Frédéric Reverdin, Neue Farbstoffe. Übersicht mit besonderem Hinweis auf die Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] 21. II. 522—30. August.) BLOCH.

Walter F. Reid, *Verwertung von Kautschukabfällen*. Beschreibung der Verf., welche zur Trennung des Kautschuks von Füllmaterialien u. eingelegten Geweben benutzt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 441—42. 15/5. [10/4.*].) FRANZ.

Paul Jeancard und Conrad Satie, *Riechstoffe*. Bericht über das Jahr 1906. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 153—60. 21/4.) BLOCH.

P. N. Raikow, *Über die Existenz von an Sauerstoff gebundenem Schweiß in der Wolle*. Der Vf. hat (Chem.-Ztg. 29. 900; C. 1906. II. 970) aus Wolle (rohem Wollfleeß) oder menschlichen Haaren und sirupöser Phosphorsäure die B. von SO₂ festgestellt. GRANDMOUGIN (Chem.-Ztg. 31. 174; C. 1907. I. 1604) hat bei zwei gewaschenen, aber nicht gebleichten Wollmustern, einem australischen u. einem südamerikanischen, beim gleichen Vers. keine Spur SO₂ nachweisen können. Neue Vers. des Vfs. mit hellbrauner und dunkelbrauner, roher, mit Seife gewaschener und getrockneter Wolle führten bei zwei aufeinander folgenden Vers. der Einw. von Phosphorsäure (D. 1,7) beide Male zur Entw. von SO₂, woraus folgt, daß ein Teil des S im Keratin an O gebunden sein muß. (Chem.-Ztg. 31. 539—40. 25/5. Sophia. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

F. Pannertz, *Beitrag zur Frage der Entfernung des Naphthalins aus dem Leuchtgas mittels Naphthalinwascher*. Mit Naphthalin versetztes, als Waschöl dienendes Anthracenöl gibt an hindurchgehendes, naphthalinfreies Gas eine seinem Naphthalingehalt entsprechende Menge Naphthalin ab, das aus dem Gas beim Durchleiten durch reines Waschöl wieder entfernt wird. Es besteht also ein gewisses Gleichgewicht zwischen dem Naphthalingehalt des Gases und des Öles, weshalb darauf zu achten ist, daß das Anthracenöl der letzten Washkammer, von denen zweckmäßig drei oder vier vorhanden sind, sich nicht zu sehr mit Naphthalin anreichert. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 568—70. 22/6. [März.] Krefeld.) FRANZ.

Robert Robertson, *Explosionskonstanten von Cordit und Corditgemischen*. Es wurde der Einfluß von Zusätzen, besonders von nichtexplosiven, auf die Explosionskonstanten des Cordits sorgfältig untersucht. Die Ergebnisse sind in dem vorliegenden Auszug nicht mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 320—21. 8/6. 1907. [8/2. 1906.*].) SACKUR.

Patente.

Kl. 131. Nr. 185324 vom 1/5. 1906. [25/5. 1907].

Herman Levis Hartenstein, Constantine (Mich., V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung kalkfreien Calciumcarbids*. Zwecks Entfernung der eventuell noch in dem Carbid enthaltenen anderen Kalkverbb. hat man bereits die aus dem elektrischen Ofen kommende h. schmelzflüssige M. mit Kohle versetzt und von neuem in den Ofen eingeführt. Um in einfacherer und bequemerer Weise den Kalk in dem Endprodukt ebenfalls in Carbid überszuführen, wird nun *Kohlenstoff* (fein gepulverter Koks, Holzkohle oder Lampenschwartz) zweckmäßig in die erhitzte Form, welche mit der M. aus dem Schmelsofen gefüllt werden soll, eingestreut. Die geschmolzene M. nimmt beim Einfüllen den Kohlenstoff rasch auf, und dieser verbindet sich zum Teil mit dem Sauerstoff des Kalkes, wobei sich Gas entwickelt, das die ganze geschmolzene M. in der Form in kochende Bewegung bringt. Hierbei geht unter

vollständiger Mischung der M. mit dem eingestreuten Kohlenstoff der vorhandene Kalk in Carbid über.

Kl. 12i. Nr. 185597 vom 8/6. 1906. [24/5. 1907].

C. Richard Böhm, Berlin und Hans Leyden, Wilmersdorf, Verfahren zur Überführung von Wasserstoffsuperoxydlösungen in eine haltbare feste Form. Um Wasserstoffsuperoxydlösungen in eine haltbare feste Form überzuführen, erwärmt man eine Wasserstoffsuperoxydlsg. mit *Gelatine* unter Zusatz von Glycerin mäßig, läßt das Gemisch erstarren, worauf man das erhaltene Prod. event. noch mit einem das Wasserstoffsuperoxyd schützenden Übersug, z. B. aus Gelatine oder einer anderen bei mäßiger Wärme schmelzenden Substanz versieht. Dabei kann das Übersugmaterial noch mit einem eine Nebenwirkung, z. B. eine odorisierende oder desodorisierende Wrkg. ausübenden Stoff versetzt und das fertige Prod., z. B. durch Eintauchen in Alaun, gehärtet werden.

Kl. 12i. Nr. 185662 vom 27/4. 1905. [12/6. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Prior. des französischen Pat. vom 26/4. 1904 gewährt.)

Henri Jacques Wessels Graf de Frise, Paris, Ozonisor. Dieser *Ozonisor* besteht aus einem System von abwechselnd übereinander angeordneten Elektroden aus kreisförmigen Platten und kreisförmig gebogenen, flachgedrückten, kühlbaren Rohren und einem innerhalb dieses Systems angebrachten gelochten, die ozonisierte Luft ansaugenden Rohr, bei dessen geeigneter Montierung es möglich ist, die Luft unmittelbar nach ihrer Behandlung mit elektrischen Entladungen zwischen je zwei Elektroden abzusaugen, so daß sie weiteren, ihren Ozongehalt bekanntlich wieder herabsetzenden Entladungen nicht ausgesetzt ist.

Kl. 12i. Nr. 186184 vom 3/2. 1906. [11/6. 1907].

Theodor Meyer, Offenbach, Tangentialkammer für Schwefelsäurefabrikation. Das Prinzip der Tangentialkammer besteht bekanntlich darin, daß durch die besondere Art des Einleitens der Gase der Inhalt der Kammer in Rotation versetzt wird, woraus dann die verschiedenen bekannten Vorteile resultieren. Je lebhafter diese Rotation ist, und je weniger sie sich während der Vorwärtsbewegung von der Decke nach dem Boden der Kammer vermindert, umso bedeutender gestalten sich diese Vorteile. Zu dem Zweck wird nun das Gassuführungsrohr in zwei oder mehrere entsprechend engere Rohrstränge serteilt, die einzeln mit der Kammer in bekannter Weise tangential zur Seitenwand an verschiedenen geeigneten Stellen verbunden werden, z. B. ein Rohrstrang, wie üblich, an einer Stelle nahe unter der Kammerdecke und ein zweiter an einer dieser gegenüber und etwa 2 m tiefer gelegenen Stelle. Auf diese Art erhält die rotierende Gasmasse bei jeder folgenden Tangentialableitung einen neuen Bewegungsimpuls, während zugleich durch die Einführung in mehreren dünneren Strömen die Arbeit gleichmäßiger auf die Kammer verteilt und für vermehrte Abkühlung gesorgt wird. Um zu bewirken, daß der Gasstrom nicht vorzugsweise den nächsten Weg nimmt, sondern sich möglichst gleichmäßig auf die verschiedenen Rohrstränge verteilt, muß dafür gesorgt werden, daß die Temperatur in den verschiedenen Rohren einander gleich bleibt. Zur Kontrolle der Temperatur sind die Rohre mit Thermometern versehen. Das kürzeste, bzw. die kürzesten Rohre sind außerdem mit Drosselschiebern oder dergl. ausgerüstet, welche derart zu regulieren sind, daß die Temperaturanzeige in den verschiedenen Rohren sich gleichbleibt.

Kl. 12i. Nr. 186332 vom 18/7. 1905. [15/6. 1907].

Otto M. Witt, Westend b. Berlin, *Verfahren der Überführung von Schwefel in schweflige Säure durch Verbrennen oder in Schwefelblumen durch Kondensation*. Um eine vollständige Verbrennung des Schwefels, ohne Mitreißen von Schwefeldämpfen zu erzielen, wird nun dünnflüssig geschmolzener Schwefel durch gespannten Wasserdampf oder Preßluft zerstäubt und die entstehende Wolke von fein verteiltem Schwefel bei genügendem Luftzutritt entzündet und verbrannt. Wird dagegen diese Wolke fein zerstäubten fl. Schwefels in Kammern eingeblasen, in denen sie mit k. Luft zusammentrifft, so werden Schwefelblumen erhalten.

Kl. 12i. Nr. 186333 vom 21/11. 1905. [15/6. 1907].

Paul Winand, Cöln, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konzentrierte Salpetersäure*. Um die bekannte Darst. von Stickstoffdioxyd durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konz. Salpetersäure ergiebiger zu gestalten, wird nun das Stickoxyd auf die Salpetersäure in einem Gegenstromapp., von welchem der der Säureszuführung nächstgelegene Teil gekühlt, während der dem Säureaustritt naheliegende Teil erwärmt wird, zur Einw. gebracht. Dadurch wird im ersteren Teile der bei der Rk. $2\text{HNO}_3 + \text{NO} = \text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2$ gebildete Wasserdampf zum Teil zurückgehalten und im letzteren Teil die Rk., die infolge der eingetretenen Verdünnung der Salpetersäure träge sein würde, unterstützt. Die abfließende verd. S. kann man vorteilhaft zwecks weiterer Darst. von Stickoxyd in an sich bekannter Weise auf metallisches Kupfer einwirken lassen. Um weiterhin die sämtliche in dem Verf. verwendete Salpetersäure in NO_2 zu verwandeln und nicht einen großen Teil der S. in Form von Kupfernitrat zu verlieren, kann man vorteilhaft durch die bekannte Umsetzung, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{HNO}_3$, die Salpetersäure wieder frei machen und sie in einer Destillierkolonne austreiben und darauf in reinem Zustande (event. nach erfolgter Kondensation) in den Prozeß wieder einführen. Infolge der B. des W. bei der Stickstoffdioxydbildung, welches als Verdünnungsmittel wirkt, wird ein Teil der Salpetersäure der Rk. entzogen, indem er in Dampfform mit den Dämpfen von W. und Stickstoffdioxyd aus dem Apparat abzieht. Diese Salpetersäure kann zwar durch Kondensation wiedergewonnen und an einer anderen Stelle dem Prozesse wieder zugeführt werden. Vorteilhafter aber wird der W. und Salpetersäure in Dampfform enthaltene Strom von Stickstoffdioxyd mit dem Rest von Stickoxyd durch konz. Schwefelsäure bei geeigneter Temperatur, und zwar zweckmäßig im Gegenstrom geleitet, wodurch sämtliches W. von der Schwefelsäure gebunden wird, so daß Stickoxyd und Salpetersäure wieder aufeinander einwirken können. Statt konz. Schwefelsäure kann hierbei auch ein anderes wasserentziehendes Mittel verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 186630 vom 24/2. 1906. [20/6. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen*. Zur Herst. von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen in krystallartiger Form werden beim Schmelzen von Tonerdemineralien oder Tonerdesilicaten oder Aluminaten mit Alkalisilicat oder mit Alkali oder Alkalicarbonat unter Zusatz von Quarz oder quarzreichen Gesteinen die Mengenverhältnisse so reguliert, daß in dem Schmelzprod. freies Alkali oder Alkalicarbonat nicht enthalten ist, worauf die Schmelze mit W. ausgesogen wird. Die so erhaltenen Zeolithe sind infolge ihrer krystallartigen, bald körnigen, bald blätterigen Beschaffenheit sehr leicht durchlässig, zeigen keine Neigung, kolloidale Lsgg. zu bilden, und sind deswegen von größtem technischen Werte. Sie tauschen ihre Basen sehr leicht aus und können durch Waschen mit Salzlsgg. in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. Selbstverständlich kann

man auch direkt Alkalisilicat an Stelle von Alkali oder Alkalicarbonat u. Quarz zur Schmelze verwenden.

Kl. 12k. Nr. 183774 vom 15/5. 1906. [27/3. 1907].

J. Tscherniac, London, *Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen*. Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß *kaustisches Natron* mit Leichtigkeit imstande ist, das Cyanid aus seiner konz. Lsg. zu verdrängen und letzteres mit geringem Wassergehalt auszuscheiden, gleichgültig, ob beim Zusatz des Natrons gekühlt wird oder nicht. Man verfährt dabei wie folgt: Durch Einleiten von blausäurehaltigen Gasen in eine Natronlauge von geeigneter Konzentration bereitet man eine Lsg. von 30% NaCN. In dieser Lsg. löst man das dem anfänglichen Gehalt an Natron entsprechende Quantum festen Natrons auf, wobei zunächst keine oder nur eine unbedeutende Ausscheidung erfolgt. Die so erhaltene Lsg. wird abermals mit Blausäuregas nahezu gesättigt, unter Kühlung wo nötig, u. wieder dieselbe Menge Natron aufgelöst. Jetzt scheidet sich infolge der aussalzenden Wrkg. des kaustischen Natrons annähernd die Hälfte des in der Lsg. vorhandenen Cyanids aus, gleichgültig, ob man kühlt oder nicht, in Form eines feinen, weißen, leicht von der Mutterlauge zu trennenden Nd. Die Mutterlauge wird wieder mit blausäurehaltigem Gas behandelt, mit dem entsprechenden Gewicht Natron versetzt, wobei wieder *Cyannatrium* ausgeschieden wird etc. Ab u. zu engt man die Lauge im Vakuum etwas ein. Wird die Lsg. des Cyannatriums dabei so weit konz., daß sie in der Kälte zu Krystallen des wasserhaltigen Salzes erstarrt, u. dann mit der entsprechenden Menge festen Natrons versetzt, so sieht man in dem Maße, als das Natron in Lsg. geht, die Krystalle verschwinden, während sich das wasserfreie Salz als weißes, sandiges Pulver abscheidet, auch wenn man die hierbei stattfindende, ohnehin geringe Erwärmung hintanhält. Das gleiche Verf. ist für *Cyanalkium* verwendbar.

Kl. 12k. Nr. 184144 vom 22/10. 1905. [20/4. 1907].

B. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat*. Das bekannte Verf. zur Darst. von Ammoniumnitrat durch Umsetzung von Natriumnitrat u. Ammoniumsulfat in wss. Lsg. unter Verwendung des Natriumnitrats im Überschusse wird nun derart ausgeführt, daß die Lsg. zunächst zwecks hinreichender Abscheidung der Natriumsalze so weit eingedampft wird, daß sie bei 50° oder höherer Temperatur mit Natriumnitrat gesättigt ist, hierauf bis nahe zum Beginn der Ammoniumnitrat-ausscheidung abgekühlt und schließlich der von den ausgeschiedenen Natriumsalzen getrennten Mutterlauge so viel W. zugefügt wird, daß bei der weiteren Abkühlung auf Zimmertemperatur die in der Mutterlauge verbliebenen Natriumsalze gelöst bleiben, und sich lediglich reines Ammoniumnitrat ausscheidet.

Kl. 12k. Nr. 185196 vom 15/7. 1905. [16/5. 1907].

Jan Adriaanse, Harderwijk, Niederl., *Destillationsapparat für Ammoniakwasser mit als Rührer ausgebildeten Eintauchglocken*. Der bekannte Destillationsapp. für Ammoniakwasser mit als Rührer ausgebildeten Eintauchglocken, wird nun so ausgeführt, daß die Rührflügel der Eintauchglocken der untersten Schalen derart nahe an den Boden der Schalen heranreichen, daß sie nicht nur die Mischung des Kalkwassers mit dem Rückstandswasser befördern, sondern auch die B. von Kalkablagerungen während des Betriebes verhindern und bei Betriebsunterbrechungen eine Reinigung ohne Öffnen des App. ermöglichen.

Kl. 121. Nr. 184228 vom 15/8. 1905. [1/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182299 vom 21/5. 1905; vgl. C. 1907. I. 1604.)

Georg Schioht, Wien, *Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystallsoda und Glaubersalz*. Die Vorrichtung des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß die Kühlsellen oben mit seitlichen Armen versehen sind, die gleichzeitig durch Aufliegen auf dem Rand des die Lag. enthaltenden Behälters zum Tragen der Zellen sowie durch entsprechende Ausgestaltung zum Zufluß, besw. Abfluß der Kühlflüssigkeit dienen. Dies ist einfacher Weise dadurch erreicht, daß die seitlichen Arme als Rinnen oder dergl., z. B. in U-Form, ausgebildet sind.

Kl. 121. Nr. 184728 vom 15/2. 1905. [3/5. 1907].

Joh. Behrens, Bremen, *Verfahren zur Darstellung von Alkalidicarbonaten durch Behandlung der entsprechenden wasserfreien Monocarbonate mit Kohlendioxyd und eine diesem äquimolekulare Menge Wasserdampf enthaltenden Gasen*. Man hat bereits versucht, Dicarbonat in fester Form dadurch zu gewinnen, daß man CO_2 und Wasserdampf in molekularen Mengen auf wasserfreie Soda einwirken läßt, wobei, um Wasserdampfkondensation zu verhindern, die Temperatur 70° betragen muß. Um die bei dieser der Zersetzungstemperatur des Dicarbonats naheliegenden Temperatur nicht durchführbare Rk. dennoch zu ermöglichen, wird dieselbe nunmehr unter Druck und wie üblich unter Verwendung CO_2 -haltiger Koksverbrennungsgase ausgeführt. Die Höhe des anzuwendenden Druckes entspricht natürlich dem bei der betreffenden Zersetzungstemperatur herrschenden Gasdruck; denn der Partialdruck des durch Stickstoff verd. Kohlendioxyds und Wasserdampfes muß ja die Zersetzungssepannung des Dicarbonats bei dieser Temperatur überwinden. Zum Gelingen der Rk. trägt aber auch der im Gasgemisch enthaltene Stickstoff bei. Denn wollte man reines $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verwenden, so liegt die Gefahr einer vorzeitigen Kondensation des Wasserdampfes durch die Druckerhöhung sehr nahe. Daher ist die Ggw. eines indifferenten Gases, in diesem Falle also des Stickstoffs, von Bedeutung, um die Kondensation des Wasserdampfes unter allen Umständen zu verhüten. Das molekulare Verhältnis von CO_2 und H_2O in dem Gasgemisch muß möglichst innegehalten werden. Unter keinen Umständen darf ein Überschuß an Wasserdampf vorhanden sein, da in diesem Falle das trockene Carbonatpulver leicht Krystallwasser aufnimmt, zusammenbackt und zu einer harten M. erstarrt. Hierdurch würde aber der ganze Prozeß zum Stillstand kommen. Das dauernde Lockerbleiben der Absorptionsmasse, sowohl in ihrem Zustande als Monocarbonat, wie als Dicarbonat, ist also ein wesentlicher Faktor für das Gelingen des Verf., und es ist daher darauf zu achten, daß den CO_2 -haltigen Verbrennungsgasen immer das richtige Quantum Dampf zugeführt wird. Am sichersten und zugleich am einfachsten ist es, die Auspuffgase eines Sauggas-, besw. Generatorgasmotors zu benutzen; denn da das im Generator nach der Gleichung $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ erzeugte Gas im Zylinder des Gasmotors nach der Gleichung $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verbrennt, so enthalten die Auspuffgase das Kohlendioxyd und den Wasserdampf gleich im genau molekularen Verhältnis gemischt und können direkt auf das trockene Monocarbonat geführt werden. Dazu kommt noch, daß die Auspuffgase so stark mit Stickstoff verd. sind, daß selbst bei starker Kompression eine vorzeitige Kondensation des Wasserdampfes nicht zu befürchten ist.

Kl. 121. Nr. 186398 vom 13/10. 1906. [15/6. 1907].

Theodor Meyer, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von trockenem Chlorwasserstoffgas aus Kochsals mittels Schwefelsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Disulfat*. Das Verf. bezweckt, das Festwerden der Reaktionsmasse zu ver-

hindern und eine rationelle Fabrikation zu sichern; dasselbe beruht auf der Beobachtung, daß 1. in einem entsprechend großen Überschuß von *heißflüssigem Disulfat Kochsals* sich unter vollständiger Austreibung des Chlorwasserstoffs glatt auflöst; 2. daß konz. Schwefelsäure von wenigstens 90% H_2SO_4 ohne Gefahr des Schäumens oder sonstiger Unzuträglichkeiten in heißf. Disulfat eingeleitet werden kann, und 3. daß infolge der Differenz der D.D. von heißf. Disulfat und von Schwefelsäure, sowie des Diffusionsbestrebens der letzteren eine regelmäßige Zirkulation in der Fl. während des Einleitens der Schwefelsäure stattfindet, deren Ergebnis eine gute Durchmischung ist. Danach wird nun die Zersetzung des Kochsalses vorgenommen in einem Medium von heißflüssigem Disulfat, in welches an geeigneter Stelle zeitweise oder ununterbrochen Schwefelsäure von mindestens 90% H_2SO_4 in dem der eingetragenen Kochsalsmenge entsprechenden Verhältnisse eingeleitet wird, während die der Neubildung entsprechende Menge Disulfat von einer anderen geeigneten Stelle aus abfließt.

Kl. 12^a. Nr. 185030 vom 2/3. 1906. [14/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180554 vom 8/6. 1905; vgl. C. 1907. II. 1605.)

Adolf Clemm, Mannheim, Verarbeitung von Bauxit und Alkaliumsulfat auf Tonerde und Alkaliumsulfide. Bei Ausführung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß man behufs Ausfällens der Tonerde aus der Glühmasselauge die schweflige S. durch Schwefelwasserstoff ersetzt. Es fällt alsdann reine Tonerde aus, jedoch unter gleichzeitiger B. von *Natriumsulfhydrat* und *Schwefelnatrium*, die in Lag. bleiben. Diese Lag. kann direkt (z. B. in der Farbenfabrikation) Verwendung finden, man kann sie auch durch Einleiten von schwefliger S. auf *Thionsulfat* verarbeiten oder auch Schwefelnatrium daraus gewinnen.

Kl. 12^a. Nr. 184494 vom 19/1. 1906. [30/4. 1907].

Charles Ernest Acker, Niagara Falls, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Chlorverbindungen des Zinns. Die bisherigen Verff. zur Darst. von Chlorsinnlagg. aus Zinnchlorür und Kaliumchlorat sind umständlich, teuer und liefern keine reinen Lagg. Das neue Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß Zinn und Chlor bei Zinnüberschuß *Zinndichlorid* und bei Chlortüberschuß *Zinntetrachlorid* bilden, und daß überschüssige Salzsäure die B. von Zinnorychloriden verhindert, endlich, daß Zinnsalze, in denen das Zinn sich vierwertig befindet, außerordentlich energische Lösungsmittel für Zinn sind. Demnach besteht das Verf. darin, daß man metallisches Zinn in W., in dem Zinntetrachlorid gelöst ist, auflöst und dadurch die vorher vierwertige Lösungsfl. ganz oder teilweise zu dem zweiwertigen Zustand reduziert. Nachdem die Fl. ihr Lösungsvermögen für Zinn verloren hat, wird sie mit Chlorgas in Berührung gebracht, wobei sie wieder in den vierwertigen Zustand übergeführt wird, unter entsprechender Wiederherstellung ihrer Lösungsfähigkeit. Dieses regenerierte Lösungsmittel wird alsdann wiederum mit metallischem Zinn in Berührung gebracht und dann wieder regeneriert u. das Verf. so lange fortgesetzt, bis der gewünschte Konzentrationsgrad erreicht ist, worauf die Chlorsinnlagg. aus dem App. abgesogen und durch eine entsprechende Menge Chloridlsg. ersetzt wird, worauf der Prozeß in der beschriebenen Weise seinen Fortgang nimmt. Das Verf. kann man zu einem kontinuierlichen machen, wenn man die Chlorsinnlagg., während das Verf. seinen Fortgang nimmt, in entsprechend kleinen Mengen von Zeit zu Zeit abzieht und sie durch entsprechende Mengen Chloridlsg. ersetzt. Um eine vierwertige Lag. zu erhalten, muß man die Fl. an einer Stelle abziehen, die unmittelbar hinter derjenigen liegt, an welcher die Lag. mit Chlor behandelt worden ist. Enthält die Fl. einen Überschuß an Chlor, so wird dieser durch vorsichtigen Zusatz von Zinnchlorür beseitigt, man erhält als-

dann eine klare, reine, farblose und dichte Lag. Will man eine Lag. haben, in der das Zinn in zweiwertigem Zustand enthalten ist, so zieht man die Fl. ab, unmittelbar nachdem sie mit metallischem Zinn in Rk. getreten ist, oder man kann sie als Zinnchloridlösung abziehen und diese dann zum Zweck ihrer Überführung in Chlortürlag. mit metallischem Zinn behandeln. Aus so hergestellten Legg. scheidet sich das Chlortür in Krystallen von großer Reinheit ab, und wenn die Chlortürlag. bei einer über der normalen liegenden Temperatur dargestellt wurde, so wird nach Abkühlenlassen der Lag. eine große Ausbeute an solchen Krystallen erzielt.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wird die Zinnlag. in einem Turm dem Gas entgegengeführt. Auch kann statt reinen Chlors solches mit Salzsäuregas und Luft gemischt verwendet werden. Die B. von Metasinnverbb. wird durch Kühlung der Fl. vermieden.

Kl. 12q. Nr. 185689 vom 23/6. 1904. [29/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der Formaldehydsulfoxyldure. Die Darst. dieser neuen stickstoffhaltigen Verbb. beruht auf der Beobachtung, daß die bekannten *Formaldehydsulfoxylylate* (vgl. Pat. 165807 und 168729; C. 1906. I. 422 u. 1470) befähigt sind, mit *Ammoniak* und *organischen Aminoverbindungen* unter B. neuer stickstoffhaltiger Derivate schon bei mäßiger Temperatur zu reagieren. Diese Körper besitzen ein starkes Reduktionsvermögen und können daher im Zeugdruck Verwendung finden. So scheidet sich ein Teil des Kondensationsprod. aus *Natriumformaldehydsulfoxylylat* und *Anilin* schon beim Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum in feinen Nadelchen aus; es ist äußerst ll. in W. und A., doch erleiden die Legg. nach einiger Zeit unter Gelbfärbung Zers., namentlich bei Anwesenheit von S. In trockener Form erleidet sie ebenfalls unter Gelbfärbung Zers., in Pastenform ist sie dagegen recht beständig. Analog wie Anilin reagieren andere aromatische Amine, z. B. *o-* und *p-Toluidin*. Alle diese Kondensationsprodd. reduzieren Indigearmin in neutraler Lösung erst in der Wärme, dagegen bei Anwesenheit von SS. schon in der Kälte. Jod- und Permanganatlagg. werden bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Schwefelsäurederivaten aromatischer Amine geben diese Verbb. mit Cyankalium keine Nitrile. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird wieder Amin abgespalten.

Das aus Natriumformaldehydsulfoxylylat und *Ammoniak* erhaltene Prod. bildet eine porzellanartige, weiße M., die all. in W., nahezu unl. in A. ist. Ein Unterschied dieser Verb. von Formaldehydsulfoxylylat besteht in der Unlöslichkeit in Methylalkohol, in dem sich Formaldehydsulfoxylylat reichlich löst. Eine *was. Lag.* der neuen Verb. mit etwas Mineralsäure versetzt, reduziert Indigearmin schon in der Kälte reichlich. Permanganat- und Jodlagg. werden ebenfalls in der Kälte entfärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird kein Ammoniak abgespalten. Analoge Verbb. erhält man bei Ersatz des Ammoniaks durch aliphatische Amine.

Kl. 12r. Nr. 185934 vom 22/8. 1905. [17/6. 1907].

Orljavaer Chemische Fabrik, Jakob, Heinrich und Albert Müller, Pakrac, Slavonien, Verfahren zur Verkohlung von Holzespänen, Holzsägemehl u. dgl. Werden Sägespäne, Sägemehl, überhaupt zerkleinertes Holz mit beliebigem Feuchtigkeitsgehalte, je nach ihrer Beschaffenheit, mit größeren oder kleineren Mengen konz. oder auch verd. mineralischer S., am günstigsten mit *Schwefelsäure*, oder vorerst mit einer Mineralsäure und nachher mit einer die Mineralsäure noch nicht ab-sättigenden Menge eines *Alkalis* oder eines anderen Metallhydrats oder -oxyds, z. B. *Manganooxyd*, versetzt und sodann einer Dest., mit oder ohne Vakuum, unter-

worfen, so erhält man, entgegen den bisher bekannten Prodd., *Holzsäsig*, frei von Teer, und verkohlten Rückstand. Werden diese teerfreien, essigsäuren Dämpfe direkt durch ein glühendes Metallrohr geleitet, so erhält man *Aceton* ganz unmittelbar aus dem Holze. Wird dagegen der gewonnene *Holzsäsig* einer nochmaligen Dest. unterworfen, so erhält man in verschiedenen Fraktionen: Im Vorlauf *Holzgeist* und *Holzöle*, im Mittellauf und Nachlauf eine wasserhelle, von Teer und *Empyreuma* vollkommen freie *Essigsäure*. Der verkohlte Rückstand kann nach besonderem Verf. verarbeitet und als *Kunstspodium* zur *Wichsefabrikation* verwendet werden.

Kl. 21b. Nr. 184388 vom 17/2. 1906. [25/3. 1907].

Carl Bergmann, Oberschöneweide b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Trockenfüllungen für elektrische Sammler durch Mischen von Natriumwasserglaslösung und Schwefelsäure*. Um an Stelle der Übelstände erzeugenden gallertartigen Trockenfüllung durch Mischen von Wasserglas und Schwefelsäure eine himsteintartige, harte, aber sehr poröse Füllung, welche die Gase frei entweichen läßt, zu erhalten, wird nun eine Schwefelsäure von 1,38—1,84 D. zum Vermischen mit dem Wasserglas verwendet, wobei der Säuregehalt der Trockenfüllung durch nachträgliches Ausziehen mit W. verringert werden kann.

Kl. 21a. Nr. 186779 vom 5/8. 1905. [27/5. 1907].

Norddeutsche Wollkammerei & Kammgarnspinnerei, Delmenhorst, *Verfahren zur Herstellung haltbarer, elektrisch leitender Öle und Fette*. Um Öle u. Fette, wie Talg, Vaseline, Neutrahwollfett, Mineralöl, Paraffin u. dgl., leitend zu machen, werden sie nun mit Schwermetallseifen, u. zwar mit den Seifen des Kupfers, Zinks, Zinns und Quecksilbers verschmolzen.

Kl. 21r. Nr. 184379 vom 9/6. 1905. [25/3. 1907].

Wolframlampen-Aktien-Gesellschaft, Angsburg, *Verfahren zur Herstellung von aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle bestehenden Glühfäden für elektrische Glühlampen*. Zur Herst. dieser Metallfäden werden mit einem Überzug der genannten Metalle oder deren Legierungen versehene Kohlefäden in höchst verd., inerten Gasen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes kurze Zeit hindurch einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei die Kohlenseele vollkommen von dem Metall aufgenommen wird. Aus dem so entstandenen, homogenen Glühfaden wird sodann der carbidartig gebundene Kohlenstoff in irgendeiner Weise, z. B. mittels des Wassergasprozesses, entfernt. Leicht kann derselbe auch durch Glühen der in die Oxyde der verwandten Metalle (*Wolframoxyd* oder *Molybdänoxyd*) eingebetteten Fäden unter Luftabschluß herausoxydiert werden.

Kl. 21r. Nr. 184704 vom 15/2. 1906. [2/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178475 vom 10/9. 1905; vgl. C. 1906. II. 1701.)

Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg, und W. Harnst, Berlin, *Herstellung von Glühkörpern aus einer Mischung von Wolframverbindungen und Leitern zweiter Klasse, insbesondere seltenen Erden*. Um bei Herst. der Glühkörper gemäß dem Hauptpat. eine möglichst innige Mischung von Wolframverbb. und Leitern zweiter Klasse zu erzielen, werden die genannten Mischungen vor ihrer Reduktion im Wasserstoffstrom durch Erhitzen zu chemischen Verbb., wie beispielsweise gemäß den Gleichungen: $\text{ThO}_2 + 2\text{WO}_3 = \text{ThW}_2\text{O}_8$ und $\text{ZrO}_2 + 2\text{WO}_3 = \text{ZrW}_2\text{O}_8$, zu Thorium-, bzw. Zirkonwolframat vereinigt.

Kl. 21r. Nr. 184705 vom 28/3. 1906. [2/4. 1907].

Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur*

Herstellung von metallischen Leuchtkörpern für elektrische Glühlampen. Das Verf. zur Herst. metallischer Leuchtkörper (Metallfäden) für elektrische Glühlampen durch Erhitzen der Rohfäden in Ggw. reduzierender Gase durch den elektrischen Strom bis zur Weißglut wird nun dadurch verbessert, daß die B. von dem Verf. schädlichem Wasserdampf aus den erhitzten Metallteilen der Apparatur vermieden, bzw. unschädlich gemacht wird. Der Wasserdampf bildet sich dabei dadurch, daß die an der Oberfläche oxydierten Metallteile während des Glühprozesses reduziert werden ($\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$). Die Patentschrift gibt eine Reihe der hierzu sich dem Fachmanne leicht darbietenden Methoden und eine zur Ausführung des Prozesses geeignete Apparatur an.

Kl. 21f. Nr. 185498 vom 21/11. 1906. [22/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169547 vom 12/10. 1905; vgl. C. 1906. I. 1639.)

Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, *Metalladerekohle*. Um auch bei solchen Kohlen, wo die Unterbringung des zur Aufnahme der Metallader bestimmten besonderen Kanals im Kohlenmantel nicht möglich ist, der Metallader eine ganz bestimmte Lage zu geben, wird nun der Kohlenmantel an seinem inneren Umfange der ganzen Länge der Kohle nach mit einem Ansatz mit ausgesparter Nut von beliebigem Querschnitt, in die die Metallader zu liegen kommt, versehen.

Kl. 21f. Nr. 185545 vom 12/8. 1905. [22/4. 1907].

Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Leuchtkörper für elektrische Glühlampen aus Osmium-Iridium*. Die neuen Leuchtkörper aus Osmium-Iridium sind durch einen Gehalt von wenigstens 30% eines der beiden Bestandteile gekennzeichnet. Fein verteiltes Osmium u. fein verteiltes Iridium lassen sich, innigst gemischt, in Weißglut zu einem Körper zusammensintern, der ebenso wie das natürliche Osmium-Iridium der elektrischen Zerstäubung äußerst widersteht.

Kl. 21f. Nr. 185585 vom 9/6. 1905. [22/4. 1907].

Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg, *Verfahren zur Herstellung von aus Wolfram oder Molybdän oder Lagerungen dieser Metalle bestehenden Glühkörpern für elektrische Glühlampen*. Die aus Patentschrift 154262 (vgl. C. 1904. II. 927) bekannten Glühkörper aus Wolfram und Molybdän werden nun ebenfalls kohlenstofffrei dadurch hergestellt, daß durch Wasserstoff zu Metall reduzierbare Verbb. dieser Metalle (wie Oxyde, Sulfide, Chloride etc.) in Pulverform mit einer ohne Rückstand verdampfenden Fl. zu einer plastischen M. angemacht, diese in Form des Glühkörpers gepreßt und sodann in einer Atmosphäre von Wasserstoff bis zur erfolgten Reduktion erhitzt werden. Ebenso können die Metalle selbst in pulverförmigem Zustande mit Schwefel gemischt und sodann nach Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (wie Schwefelkohlenstoff) gepreßt und die so entstandenen Körper in einer Wasserstoffatmosphäre gegläht werden. Auch können die mit Schwefel vermengten Metallpulver (ohne Lösungsmittel) während des Preßprozesses bis zum Plastischwerden des Schwefels erhitzt werden. Durch das Glühen der Schwefelmetallgemische in einer Wasserstoffatmosphäre findet zunächst die Überführung der Metalle in Sulfide statt, die aber sofort zu reinem Metall reduziert werden.

Kl. 21f. Nr. 185906 vom 13/2. 1906. [29/4. 1907].

Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg, *Verfahren zur Herstellung von mit metallischem Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle überzogenen Kohle- oder Metallfäden*. Um mittels des bekannten Verf. zur Herst. von mit metallischem Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle überzogenen Kohle- oder Metallfäden, bzw. metallhaltigen Kohlefäden durch Erhitzen dieser

Fäden in einer Atmosphäre von verflüchtigten Verbb. dieser Metalle bei Ggw. reduzierender Gase Fäden *gleichen elektrischen Widerstandes* zu erhalten, wie sie zur Herst. *mehrfädiger Glühlampen* erforderlich sind, werden die Fäden während des Übersugsprozesses in Serie geschaltet. Dabei ist es vorteilhaft, die zu überziehenden Fäden zuerst einzeln mit einem schwachen Übersug zu versehen, worauf sie in Serie geschaltet dem weiteren Übersugsprozeß unterworfen werden. Dasselbe Resultat wird aber auch erzielt, wenn von den zu überziehenden Fäden zuerst einer allein mit einem schwachen Übersug versehen wird, worauf ein zweiter in Serie zugeschaltet und gleichfalls schwach überzogen wird, welche Arbeitsweise solange fortgesetzt wird, bis sämtliche Fäden in Serie geschaltet einen schwachen Übersug erhalten haben, worauf der Übersugsprozeß, soweit erwünscht, fortgesetzt und beendet wird.

Kl. 21r. Nr. 186625 vom 5/4. 1905. [21/5. 1907].

W. C. Heraeus, Hanau a. M., *Vakuum-Metall dampflampe*. Zwecks Erzielung einer Spektrnmischung von beabsichtigtem Intensitätsverhältnis werden nun bei *Vakuum-Metall dampflampen*, bei welchem die negative oder beide Elektroden aus einem Gemenge zweier oder mehrerer Metalle von verschiedener Verdampfungstemperatur bestehen, die bei höherer Temperatur verdampfen den Metalle in größerer Menge angewandt als die bei niedrigerer Temperatur verdampfenden. So hat man z. B. ein vorzügliches Resultat mit einer Mischung aus 98% Cadmium und 2% Quecksilber erzielt. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man die zur Verdampfung zu bringenden Metalle in einem Metalle löst, welches selbst sich an der Verdampfung nicht beteiligt, sondern lediglich als Lösungs- und Verdünnungsmittel dient. Unter Benutzung einer *Quarzgaslampe* lassen sich auf diese Weise z. B. mit Mischungen aus Zinn mit 5% Cadmium und 2% Quecksilber gute Resultate erzielen. Das Spektrum des Zinns erscheint dabei überhaupt nicht, da die mittlere Temperatur des Lampenraums weit unter der Siedetemperatur des Zinns im Vakuum (1200°) liegt.

Kl. 21r. Nr. 187083 vom 21/6. 1905. [3/6. 1907].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Glühkörper für vorsugsweise mit Wechselstrom gespeiste, im Vakuum oder in indifferenten Gasen brennende elektrische Lampen*. Die Glühkörper, welche eine genügende Lebensdauer besitzen, bestehen aus einem *Leiter zweiter Klasse (seltenen Erden, wie Zirkonoxyd und Yttererden)* und Wolfram oder Wolframlegierungen; sie enthalten sozusagen den Anwärmer u. den Leuchtkörper der Nernstlampe in einem einzigen Faden vereint, doch können diese Glühkörper natürlich nur im Vakuum oder indifferenten Gasen und außerdem nur mit *Wechselstrom* gebrannt werden, da Gleichstrom elektrolytische Zers. und damit Zerstörung des Glühkörpers bewirkt; auch empfiehlt sich die Vorschaltung eines Polsterwiderstandes, am besten die von Eisenwiderständen.

Kl. 21a. Nr. 186383 vom 4/9. 1902. [13/5. 1907].

Kryptogesellschaft m. b. H., Bremen, *Elektrische Heizvorrichtung*. Das wesentliche Merkmal dieser elektrischen Heizvorrichtung, bei welcher der zu erhaltende Behälter ganz oder teilweise von der bekannten kleinstückigen, stromleitenden, kohlehaltigen Widerstandsmasse (*Kryptol*) umgeben ist, welche hauptsächlich zur Beheizung von *Heiskandlen*, *Muffeln* u. dgl. dienen soll, besteht darin, daß der Querschnitt der Widerstandsmasse in der Längsrichtung des Behälters von einer Stromsuleitungsstelle zur anderen allmählich ansteigt, zum Zwecke, in verschiedenen Teilen des Behälters verschiedene Wärmegrade zu erzeugen.

Kl. 22a. Nr. 182852 vom 14/7. 1904. [2/4. 1907].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe*. Nachchromierbare, besw. nachkupferungsfähige o-Oxymonoazofarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die 2-Diaso-1-naphthol-4-sulfosäure und 2-Diaso-1-naphthol-5-sulfosäure (besw. deren Anhydride) in der nach dem Verf. des Pat. 171024 (vgl. C. 1906. II. 474) erhältlichen Form mit den üblichen Chromogenen: Naphtholen, deren Monosulfo- und Carbonsäuren, Aminonaphtholen und Sulfosäuren derselben, m-Aminophenolen und m-Diaminen, kombiniert, jedoch unter Ausschluß der durch die Patt. 145906, besw. 148881 (vgl. C. 1903. II. 1099 u. 1904. I. 619) bereits geschützten Kombinationen von 2-Diaso-1-naphthol-5-sulfosäure mit β -Naphthol und 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure.

Kl. 22a. Nr. 182853 vom 29/4. 1905. [2/4. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure. Als Ausgangspunkt für dieses neue Verf. dient die o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure, die entweder durch Acetylieren der o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure oder durch Nitrierung der acetylierten o-Aminophenol-p-sulfosäure erhalten wird. Diese läßt sich nämlich, im Gegensatz zur o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure glatt durch Reduktion mit Eisen und SS. in die Acetyldiaminophenolsulfosäure überführen, welche ebenso glatt durch Einw. salpetriger S. in die Diaso-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure übergeht, welche sich nun, ohne daß die Diazogruppe irgendwie angegriffen wird, zur o-Diaso-o-aminophenol-p-sulfosäure durch Erwärmen mit verd. SS. auf etwa 40 bis 60° verseifen läßt. Durch einfache Kombination mit den üblichen Chromogenen werden aus ihr dann die aus Pat. 148212 (vgl. C. 1904. I. 487) bekannten u. nach einem umständlicheren Verf. gewonnenen Monoazofarbstoffe erhalten.

Kl. 22a. Nr. 183331 vom 1/7. 1904. [10/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181326 vom 10/5. 1904; vgl. C. 1907. I. 1713.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen*. Es hat sich ergeben, daß außer den im Hauptpat. genannten Komponenten auch die m-Aminophenole und m-Diamine fähig sind, sich mit großer Leichtigkeit mit den nach Pat. 171024 (vgl. C. 1906. II. 474) erhältlichen 1-Diaso-2-naphtholsulfosäuren, bzw. dem Sulfosäuren des Naphthalin-1,2-diazooxydes zu vereinigen unter B. von technisch ebenfalls sehr wertvollen Farbstoffen. Die Kuppelung der Diasosulfosäuren mit den Diaminen tritt in vorliegenden Fällen besonders leicht in essigsaurer oder doch neutraler Lsg. ein, mit den Aminophenolen jedoch am zweckmäßigsten in Ggw. von Ätskalk. Die so erhältlichen Farbstoffe färben Wolle aus essigsauerm Bade in siegelroten bis dunkelbraunvioletten Tönen, welche durch darauffolgende Behandlung mit Kaliumbichromat in violett- bis grünlichschwarze, mit Kupfersulfat in bräunlich- bis schwarsviolette Nuancen von sehr guter Licht- und bezüglich der chromierten Färbungen zum Teil ausgezeichneten Walk- und Pottingechtheit übergehen.

Kl. 22a. Nr. 184689 vom 28/9. 1905. [13/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175827 vom 11/7. 1905; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 178304; C. 1906. II. 1784.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünig, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man in Anwesenheit von Kalkhydrat an Stelle der in dem Pat. 175827 bezeichneten Aminophenole solche diazierte Nitro-o-aminophenole,

die zugleich Paranitrilanilinderivate sind, mit 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure umsetzt. Solche Nitro-o-aminophenole sind z. B.: *Nitroaminophenol*, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 = 1,2,4$ (Pat. 185650; vgl. C. 1906. I. 516), *Nitroaminokresol*, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 = 1,2,4,5$, *Nitroaminooxybenzoesäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOH} = 1,2,4,5$. Die noch nicht bekannten Oxy-p-nitrilanilinderivate können durch Einw. von Phosgen auf die entsprechenden o-Aminophenole, Nitrieren der so entstehenden Carbonylverbindungen u. nachfolgendes Erhitzen mit verseifenden Mitteln, wie z. B. Kalkhydrat, Soda etc., dargestellt werden. Das Nitrochloraminophenol bildet ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, welches sich in h. W. schwer mit gelber Farbe löst. Das salzsaure Salz ist schwerer l. als das des 5-Nitro-6-aminophenols. Die Leg. in verd. Alkalien ist tief rotbraun gefärbt. Mit Salzsäure und Nitrit behandelt, bildet es eine wl. Diazoverbindung. Das Nitroaminokresol und seine wl. Diazoverb. sind gelbgefärbt. Die Base ist l. in h. W. und in verd. Salzsäure. Die Leg. der Alkalisalze ist rotbraun. Die Nitroaminooxybenzoesäure bildet gelbgefärbte, in h. W. l. Krystallnadelchen; mit Alkalien bildet sie gelbbraune Legg. Das ll. salzsaure Salz gibt mit Nitrit eine wl., gelbe Diazoverbindung. Die nach dem neuen Verf. erhältlichen Farbstoffe geben, als Chromlacke auf der Wolle fixiert, schöne und echte blaue Färbungen.

Kl. 22b. Nr. 181879 vom 21/3. 1903. [3/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172464 vom 1/3. 1903; vgl. C. 1906. II. 645.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. die dort verwendeten α -Polyaminoanthrachinone durch die entsprechenden α -Oxyanthrachinone, so gelingt es auch, diese mit den Sulfosäuren und Carbonsäuren primärer aromatischer Amine zu kondensieren. An Stelle des Gemisches der α -Polyoxyanthrachinone mit Zinnoxidul kann man die entsprechenden Leukoxyanthrachinone benutzen. Bei Anwendung von Chinizarin werden als Endprodd. der Rk. dieselben grünen Farbstoffe gebildet, die unter gleichen Umständen aus 1,4-Diaminoanthrachinon, besw. 1,4-Aminoxyanthrachinon erhalten werden. Als Zwischenprodd. entstehen violette Farbstoffe, die noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Verwendet man das nach dem Verf. der deutschen Patentschrift 148792 (vgl. C. 1904. I. 557) dargestellte *Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon*, so gelingt es, bei Anwendung sämtlicher Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine blaue Farbstoffe zu erhalten, die der Analyse nach Derivate von Diarylidodioxyanthrachinonen sind. Diese Körper sind demnach zum Teil isomer mit den grünen, im französischen Pat. 338566 beschriebenen Farbstoffen, die dadurch gewonnen werden, daß man Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon mit aromatischen Aminen kondensiert und die Kondensationsprodd. sulfoniert. Auffallenderweise wird bei Anwendung der p-Toluidinsulfosäure ($\text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$) besonders leicht neben dem blauen ein grüner Farbstoff erhalten, der unter gewissen Bedingungen als alleiniges Prod. der Rk. entsteht. Dieser Farbstoff, der bei der Analyse gut stimmende Zahlen für eine *Di-p-toluidodioxyanthrachinonsulfosäure* ergab, entspricht in seinen Eigenschaften im allgemeinen dem p-Toluidinfarbstoff des französischen Pat. 338566. Man muß aus diesen Tatsachen wohl folgern, daß die neuen grünen Farbstoffe Dioxyderivate vom Chinizarinr Grün sind, während die blauen die Arylidogruppen auf beiden Benzolkernen des Anthrachinons verteilt, also wahrscheinlich in 1,5-Stellung enthalten.

Kl. 22b. Nr. 183332 vom 20/5. 1906. [11/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148792 vom 1/2. 1903; vgl. C. 1904. I. 557.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a./M., Verfahren

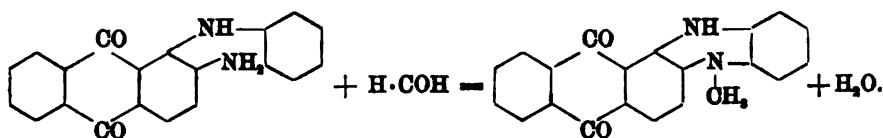
zur Darstellung von Leukoxyanthrachinonen. Zu demselben Resultat wie nach dem Hauptpat. gelangt man nun, wenn man an Stelle der p-Aminoxyanthrachinone solche Derivate dieser Körper benutzt, welche in β -Stellung zu einem Hydroxyl noch eine Aminogruppe enthalten. Der Ersatz z. B. von 4-Nitro- bzw. 4-Amino-1-oxyanthrachinon durch 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon bzw. 2,4-Diamino-1-oxyanthrachinon ist deshalb von wirtschaftlicher Bedeutung, weil solche Polynitro- bzw. Aminoderivate leicht zugänglich sind, während die Nitrierung der α -Oxyanthrachinone zu den entsprechenden p-Nitroverb. entweder nicht glatt, oder nur auf Umwegen gelingt. Von den hier zur Anwendung kommenden Prodd. sind *Tetranitroanthrachinon*, *Tetranitrochrysin* und *Tetraaminochrysin* bekannt; das durch Reduktion von *Tetranitroanthrachinon* erhaltliche *Tetraaminoanthrachinon* ist ein dunkelviolettes krystallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht schmilzt. Vom blauen *Tetraaminochrysin* unterscheidet es sich besonders durch die Unlöslichkeit in Soda und in Alkalien und durch die röttere Farbe der Lsg. in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb; sie wird durch Erhitzen rot und durch Zusatz von Borsäure blau. Das 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon wird durch weiteres Nitrieren von 1,4-Nitroxyanthrachinon oder durch direktes Erhitzen von *Erythroxyanthrachinon* mit etwa der vierfachen Menge Salpetersäure von 42° Bé. als gelbes krystallinisches Pulver gewonnen. Es ist in indifferenten Lösungsmitteln unl. und krystallisiert aus Eg. in kleinen derben Prismen, F. 243°. Das daraus durch Reduktion mittels Schwefelnatrium erhaltliche 2,4-Diamino-1-oxyanthrachinon bildet, aus Eg. umkrystallisiert, schöne braunrote Nadeln, F. 266°. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Borsäure rot. Durch Zusatz von W. zur konzentrierten schwefelsauren Lsg. wird diese rot, indem sich ein roter Nd. abscheidet. Der Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln unl. mit roter Farbe.

Kl. 22b. Nr. 183395 vom 31/3. 1903. [11/4. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe. Neue, noch wasserlöslichere Farbstoffe der Anthracenreihe werden nach Analogie des Verf. des Pat. 119362 (vgl. C. 1901. I. 867 und das am. Patent 666594) erhalten, wenn man die durch Einw. von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1,5- bzw. 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäuren erhaltliche Brom-1,5- bzw. 1,8-aminoanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodd. sulfoniert. Auch in den so gewonnenen Kondensationsprodd. bleibt wie dort die Sulfogruppe erhalten und nur das in α -Stellung befindliche Halogen wird durch einen Arylaminrest ersetzt. Die neuen Farbstoffe (Kondensationsprod. aus einem Gemisch von 1,5- und 1,8-Derivaten und p-Toluidin) färben ungebeizte Wolle z. T. in sehr reinen blauen Tönen; werden die reinen 1,5- bzw. 1,8-Derivate verwendet, so werden Farbstoffe von etwas mehr grünen bzw. roten Nuancen erhalten. Die Anilinderivate färben etwas rötter als die entsprechenden p-Toluidinkondensationsprodd.

Kl. 22b. Nr. 184391 vom 21/12. 1905. [29/4. 1907].

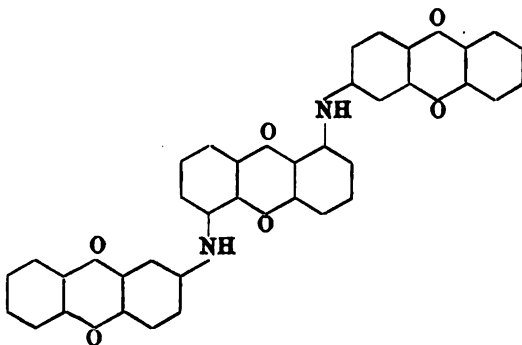
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten. Läßt man Aldehyde auf o-Aminoaryldioanthrachinone einwirken, so entstehen neue Farbkörper, welche voraussichtlich Azine sind. Die Rk. würde z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:



Die so erhältlichen Prodd. liefern beim Sulfieren wertvolle Farbstoffe, welche Wolle in klaren und echten blauen bis grünen Tönen anfärben. Das Produkt (*Asin*) aus 1-*p*-Toluido-2-aminoanthrachinon (erhältlich aus 1-Nitro-2-aminoanthrachinon + *p*-Toluidin) u. Formaldehyd krystallisiert aus Eg., Pyridin etc.; die Sulfosäure desselben färbt Wolle in schönen grünblauen Tönen an; dasjenige aus 1-*p*-Toluido-2-amino-3-bromanthrachinon (erhältlich aus *p*-Toluidin + 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon) und Formaldehyd bildet schöne blaue Nadeln; seine Sulfosäure färbt Wolle in blauen Tönen an. Das *Asin* aus demselben Anthrachinonderivat und Benzaldehyd bildet blaue Krystalle; seine Sulfosäure färbt Wolle ebenfalls in schönen blauen Tönen an.

Kl. 22^b. Nr. 184 905 vom 19/4. 1906. [13/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen*. Rote Küpenfarbstoffe werden erhalten, wenn man Diaminoanthrachinone, insbesondere 1,5-Diaminoanthrachinone, α - und δ -Diaminoanthrachinon (Pat. 72685, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. B. 322) mit 2 Mol. 2-Chloranthrachinon kondensiert, und zwar scheint bei Verwendung von beispielsweise 1,5-Diaminoanthrachinon gemäß den Ergebnissen der Elementaranalyse eine neue Verb., in der drei Anthrachinonkerne unter Vermittlung von Stickstoff, NH, miteinander entsprechend nebenstehender Formel verbunden sind,



entstanden zu sein. Dieselbe ist so gut wie unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Eg., Chinolin etc., unl. in W., Alkali, Salzsäure. In Schwefelsäure von 66° Bé. löst sie sich mit reiner flaschengrüner Farbe, die beim Erwärmen in ein reines Grünblau umschlägt. Die Verb. bildet ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herst. von Farbstoffen. So gelangt man z. B. durch Behandeln mit konz. oder rauchender Schwefelsäure ohne,

besw. unter Zusatz von Borsäure zu grüngrau bis bordeauxrot färbenden, sauren Wollfarbstoffen. Mit alkal. Hydrosulfitleg. erhält man eine gelbrote Küpe, aus der Baumwolle in roten Nuancen angefärbt wird, die von einer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Säuren, Chlor und Licht sind.

Kl. 22^b. Nr. 185 221 vom 29/6. 1904. [27/5. 1907].

(Zus.-Pat. Nr. 172609 vom 26/3. 1904, vgl. C. 1906. II. 648.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe*. Auch die Kondensationsprodd., welche nach dem Verfahren des Patents 176018, Zusatz zum Patent 171939 (vergl. C. 1906. II. 1687), aus stickstofffreien Anthrachinonderivaten und Glycerin erhalten werden, geben nun beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien ebenfalls neue

Körper, welche ausgesprochenen Küpenfarbstoffcharakter besitzen. So bildet der Farbstoff aus dem *Kondensationsprod. aus Anthranol und Glycerin* ein dunkelviolett Pulver, das beim Reiben Kupferglanz annimmt; in verdünnten Säuren und Alkalien ist er unl., in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit trübe violetter Farbe. In organischen Lösungsmitteln unl., läßt er sich doch aus z. B. Chinolin in feinen Nadeln krystallisieren und löst sich alsdann in konz. Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Mit alkal. Hydrosulfidflg. liefert der Farbstoff beim Erwärmen eine prachtvoll fuchsinrot-fluoreszierende Küpe, welche die vegetabilische Faser rotviolett anfärbt; beim Waschen wird die Färbung blautichig violett. Die erhaltenen Färbungen sind äußerst chlorecht. Analoge Farbstoffe werden erhalten durch Verschmelzen der übrigen, nach dem Verf. des Pat. 176018 erhaltenen Kondensationsprodd. mit kaustischen Alkalien.

Kl. 22a. Nr. 185222 vom 12/10. 1904. [6/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Neue wertvolle Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, welche die vegetabilische Faser aus der Küpe in olivgrünen bis blaugrünen Tönen anfärben, werden nun erhalten durch Einw. von Salpetersäure oder anderen nitrierend wirkenden Agenzien auf die Farbstoffe der Patt. 172609 und 185221 (vgl. vorstehend), mit oder ohne nachfolgende Reduktion der zunächst gebildeten Prodd. Je energischer die Einw. des Nitrierungsmittels erfolgt, um so mehr verschiebt sich die Nuance der entstehenden Farbstoffe von blaugrün nach gelbgrün. Beschrieben sind die aus dem Farbstoff aus *Benzanthronchinolin* u. aus *Benzanthron* (Patente 172609 und 176019) mittels Salpetersäure erhaltenen neuen Farbstoffe, die wenig charakteristische Eigenschaften haben.

Bibliographie.

- Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. Bamberger. Leipzig 1907. gr. 8. 208 SS. mit 60 Figuren. Mark 4,20.
- Bauer, W., Experimente aus der Physik u. Chemie am Gymnasium. Abteilung I. Kaaden 1906. 8. 41 SS. Mark 1,60.
- Campbell, H. H., Manufacture and Properties of Iron and Steel. New-York 1907. 8. 639 pg. with illustrations. cloth. Mark 24.
- Caspari, Cronheim, Gilg u. a., Lehrbuch für Spirituosenfabrikanten und Fruchtsaftpresser. Berlin 1907. gr. 8. 478 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Leinenband. Mark 12,50.
- Die Chemische Analyse. Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben von B. M. Margosches. Band I: Schmidt, J., Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie. Stuttgart 1907. gr. 8. 92 SS. Mark 3.
- Diels, O., Einführung in die organische Chemie. Leipzig 1907. gr. 8. 327 SS. gebunden. Mark 7,50.
- Franzen, H., Gasanalytische Übungen. Hilfsbuch für das gasanalytische Praktikum. Leipzig 1907. 8. VIII u. 112 SS. mit 30 Figuren. Leinenbd. Mark 3,50.
- Goerens, P., Über die Vorgänge bei der Erstarrung und Verwandlung von Eiskohlenstofflegierungen und deren Beobachtung auf metallographischem Wege. Halle 1907. 8. mit Figuren. Mark 4.

Schluss der Redaktion: den 12. August 1907.

- Satie, C. 754.
Schall, R. 701.
Schaller, W. T. 729.
Scheunert, A. 718.
Schicht, G. 758.
Schlotterbeck, F. 685.
Schmidt, J. 701.
Scholtz, M. 722.
Schück, B. 742.
Schulze, E. 745.
Schumm, O. 746.
Schwedow, D. 698.
v. Schweidler, E. 672.
Schweitzer, A. 741.
Scurti, F. 710. 711.
v. Seelhorst 728.
Semmler, F. W. 699.
Shemtschushny, S. 677.
Siegfeld, M. 718.
Siegfried, M. 707.
Simmermacher, W. 739.
Smirnow, W. 732.
Smith, E. F. 743.
Skraup, Z. H. 709.
Spitalsky, E. 669.
Steiger, G. 730.
Stoddart, C. W. 726.
Stollé, R. 680.
Strohmer, F. 750. 751.
Sy, A. P. 744.
Taconi, E. 731.
Tangl, K. 664.
Toborfy, Z. 730.
Tollens, B. 691. 745.
Tscherniac, J. 757.
Tschitschibabin, A. E. 700.
Vageler, P. 727.
Van der Laan, F. H. 689.
Van Eck, P. N. 692.
Vignon, G. 681.
Viola, C. 732.
Voinoviet, A. 707.
Voller, A. 671.
Wagner, P. 726. 739.
Walter, P. 693. 694. 695.
Wedding, H. 750.
Wedekind, E. 667. 677.
Wedekind & Co., B. 757.
Weibull, M. 724.
Wessels Graf de Frise, H. J. 755.
Wherry, E. T. 743.
Whiteon, A. R. 726.
Wieschmann 661.
Wilk, L. 732.
Williams, W. C. 719.
Winand, P. 756.
Windisch, R. 728.
Wintgen, M. 712.
Witt, O. N. 756.
Wolframlampen-Akt.-Ges. 761. 762.
Wright, C. H. 747.
Zaller, V. 732.
Zelinsky, N. 685. 698.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

- Klasse:** 15. August 1907.
12o. K. 31945. Celluloseester, Verfahren zur Darstellung von — aus Cellulose oder aus ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart von Mineralsäuren. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 12/2. 1906.
12q. F. 22008. p-Nitrochryszindimethyläther, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/7. 1906.
22b. B. 44 528. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von gelben —; Zus. z. Anm. B. 48279. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/11. 1906.
22c. F. 22198. Farbstoff aus Gallacyanin, Verfahren zur Darstellung eines —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31/8. 1906.
28a. B. 42431. Leder, Verfahren zum Entfärben von mit gefärbten Gerbstoffextrakten hergestelltem —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/3. 1906.
48b. H. 37406. Schmelzbleg, Deckel für —; Zus. z. Pat. 180940. Friedrich Hardenberg u. Otto Beyer, Oelde i. Westf. 18/3. 1906.
48c. C. 15245. Email, Verfahren zur Herstellung von weißgetriebtem — und weißgetriebten Gläsern unter Verwendung von Titanäure als Trübungsmittel. Chemische Fabrik Glastrow, Dr. Hillringhaus u. Dr. Hellmann, Glastrow i. M. 24/12. 1906.
19. August 1907.
12q. F. 17944. Amino- bezw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinone, Verfahren zur Darstellung von — und ihren Derivaten; Zus. z. Pat. 165728. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 29/8. 1906.
22a. A. 14008. Wolfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung gelber —; Zus. z. Anm. A. 13787. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/1. 1907.

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger, Darmstadt. Gegründet 1864.

Trocken-Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in größten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngefabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jeders. im Besein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.
Kupferschmiede und Apparatebau - Anstalt. [158]

Kupferne Vacuum-u. Stärke-Converter. Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriezweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl. Besprechung projeklierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt,
[190] BERLIN SW. 61, Glitschinerstr. 14.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern
und Warenzeichen im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

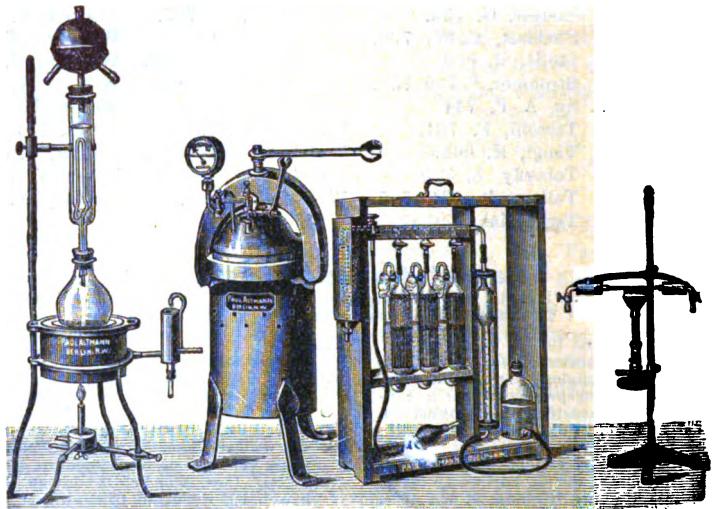
In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Paul Altmann

Lutsen-Strasse 47. **Berlin NW.**, Lutsen-Strasse 47.
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.
Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

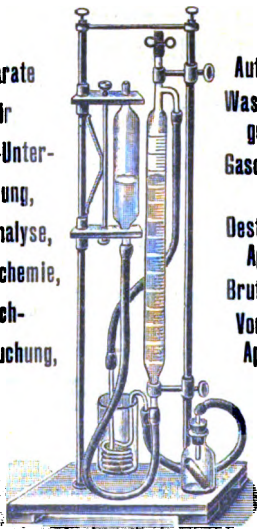
== *Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.* ==

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! **verm. J. F. Lehne & Co., Export!**
BERLIN NW., Karlstr. 20 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer
 und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate
 für
 Boden-Unter-
 suchung,
 Gas-Analyse,
 Elektrochemie,
 Milch-
 Untersuchung,



Autoklaven.
 Wasserstrahl-
 gebläse.
 Gasolin - Appa-
 rate.
 Destillations-
 Apparate.
 Brutschränke.
 Vorlesungs-
 Apparate.

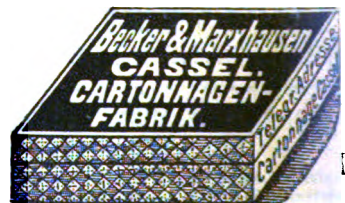
[80]

Illust. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
 Neuheit: Geräte für Massanalyse mit
 flacher Skala. D. R. G.-M.

Chemiker.

Für das Laboratorium einer Parfümerie-
 fabrik wird ein in der Riechstoffbranche
 erfahrener jüngerer Chemiker gesucht. Off.
 mit Angabe des Alters, der seitherigen
 Tätigkeit, sowie der Gehaltsansprüche
 durch Pozsonyi & Berger, Berlin W. 50
 unter F. Z. O. 286 erbeten.

[148]



[145]

Braunstein bis 95',
Flussspat, Witherit
 und andere Bergprodukte in Jeder Kör-
 nung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
 mahlwerke,**
Arnstadt i. Th.

[134]

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kusnesow (P.), Ablesen von Büretten 769.
Leiser (H.), Selbsttätige Abmeßvorrichtung für 88, A. u. a. 769.
Davies, Doppelflächenkühler 769.
Hoffmeister (C.), App. zur Extraktion von festen Körpern bei höherer Temperatur etc. 769.
Kleine (A.), Gasentwicklungsapp. 770.
Berndt (G.), Hitzdrahtinstrument 770.
Loebe (B.), Elektrischer Ofen 770.
Altaffer (L. B. u. F.), Ventilierapp. 770.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Scharbe (S.), Hilfstafel zum Berechnen der Gewichts- und Molekularkonzentrationen binärer Gemische 770.
Jänecke (E.), Darstellungsform der Van't Hoff'schen Unters. 770.
Bingham (E. C.), Löslichkeit 771.
Bose (E.), Phys. Eigenschaften von Emulsionen; Beziehung zu den krystallin. Fl. 771.
Bradbury (R. H.), Kolloidale Lösung 771.

Arndt (K.), Elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze 771.
Noda (T.), Ionisation von Gasen, die gleichzeitig Röntgenstrahlen und den Strahlen radioaktiver Stoffe ausgesetzt sind 772.
Trouton (F. T.), Kondensation von Wasserdampf an Glasoberflächen; Übergang von Gas zu Fl. 772.
Swinton (A. A. C.), Mechanische Wrkkg. von Kanalstrahlen 772.
Scheel (K.), Best. der Brechungsexponenten von Gasen 772.
v. Kazay (E.), Verschiebung des Absorptionsspektrums in verschiedenen Fl. 773.
Falk (K. G.), Berechnung chem. Gleichgewichte 773.

Anorganische Chemie.

Bridge (J. H.), Ozon 774.
Andrews (L. W.) und Cailton (H. A.), D-Kurve der Mischungen von Br u. Cl 774.
Purvis (J. E.), Bandenspektrum des N in einem starken magnetischen Felde 774.

Lebeau (P.) und Damoiseau (P.), Sulfammonium 774.
 Wells (R. C.) und Mc Adam jr. (D. J.), Phasenbeziehungen im System: Natriumcarbonat und W. 775.
 Walter (H.), Kaustizierung der Soda 775.
 Wegscheider (R.), Kaustizierung der Soda 775.
 Wegscheider (R.) und Walter (H.), Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate 776.
 Quartaroli (A.), Orthophosphate von Li 776.
 Glassmann (B.), Bivalens des Be; Beryllumpikrat 777.
 Bjerrum (N.), Entwässerungsprodd. des Dichlorochromchlorids 777. — Dichlorochrombromid u. Dibromochromchlorid 777.
 Pfeiffer (P.), Chromchloridpyridin 778.
 Recoura (A.), Molekularzustände des wasserfreien und wasserhaltigen Ferrisulfat 778.
 Worden (E. C.), Löslichkeit des Kaliumpermanganats 778.
 Mc Phail Smith (G.), Ammoniumamalgam 779.
 Gaudechon (H.), Ammoniummercuribase 780.
 Bose (E.), Gleichgewicht $\text{Ag (met)} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$ 781.
 Guichard (M.), Kupferjodür 781.
 Müller (E.), Kupfersuperoxyd und katalyt. Zers. von Hypohalogenitlösungen durch Cu 782.
 Weinland (B. F.) und Storz (L.), Nassee Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür 782.
 Wood (T. B.) und Jones (H. O.), Komplexe Carbonate 782.
 Defacqz (E.), Verbb. des Si u. Mo. Molybdän-silicid 783.
 Lancien (A.), Molybdo-Uranverb. 784.
 Ducellies (F.), Co-Sn-Legierungen 784.
 Doerinckel (Fr.), Platinlegierungen 785.
 Guertler (W.), Elektrischer Leitungswiderstand metallischer Mischkristalle 786.

Organische Chemie.

Archibald (E. H.), Elektrisches Leitvermögen von Legg. der Alkohole in fl. BrH 787.
 Henry (L.), Hydratation der Äthylenoxyde durch Schwefelsäure 787.
 Marcusson (J.), Theorie der Verseifung 788.
 Lucius (R.) u. Thoms (H.), Darst. quartärer Ammoniumbasen mittels Alkali aus Additionsprodd. tertiärer Amine mit Alkylen-dibromiden 789.
 Cervello (V.) u. Pitini (A.), Oxydierbarkeit der Fettaldehyde, besonders des Formaldehyds 791.
 Fromm (E.) u. Höller (H.), Einw. von Schwefelammonium auf Ketone 791. — Thioderivate der Ketone; Duplobenzalthioacetone 792.
 Bailey (J. R.) u. Knox (L.), Diazoaminoverbb. aus Semicarbasin säuren. Chem. Verhalten der Derivv. der Carbonaminoazobuttersäure 793.

Justin-Mueller (Ed.), Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose 795.
 Levy (L. A.), Platincyanide 796.
 Zelinsky (N.), Cyclononanon und Cyclononsäure 796.
 Brand (K.) u. Zöllner (H.), Elektrochem. partielle Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotolols 796.
 Homer (A.), Spaltung von Salzen asymmetr. N-Verb. und schwacher organ. SS. 798.
 Hill (J. R.), Substituierte Bromaniline 798.
 Chazal (A.), Monosubstitutionsprodd. des diacylierten p-Phenylendiamins mit verschiedenen Säureestern 799.
 Brand (K.), Abkömmlinge des m-Aminobenzol-m-azodiphenylamins 801.
 Pellizzari (G.), Einw. von Halogencyan auf das Phenylhydrazin 801.
 Rolla (L.), Kondensationsprodd. des Aminophenylecyanamins mit Aldehyden u. Ketonen 803.
 Bodroux (F.) u. Taboury (F.), Einw. einiger α -Jodfett säureester auf Phenylamin- und o-Toluidinmagnesiumjodid 804.
 Losanitsch (S. M.), Aromatische Dithiocarbamate 804.
 Thoms (H.) u. Schüler (A.), Verhalten von Salpetersäure gegen Phenoläther 806.
 Orndorff (W. R.) u. Ray (B. J.), Resorcin-2,4,6-trisäurebenzol 806.
 Schüler (A.) u. Thoms (H.), Diphenyl-derivv. aus Oxyhydrochinontrimethyläther u. Einw. von Salpetersäure auf denselben 806.
 Zincke (Th.) u. Glahn (W.), Darst. chinoider Schwefelverb. 808.
 Jungfleisch (E.) u. Leroux (H.), Lupel 810.
 Puxeddu (E.), Einw. von Diazoniumsalzen auf Vanillin 811.
 Miers (H. A.) u. Isaac (F.), Spontane Krystallisation binärer Mischungen; Salol und Betol 811.
 Ludwig (A.), Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf Phthalid 812.
 Schorigin (P.), Kondensationen durch Na 812.
 Jones (H. O.), Löslichkeit von Stereoisomeren in optisch-aktiven Lösungsmitteln 813.
 Baeyer (A.), Dibenzalacetone und Triphenylmethan 813.
 Homer (A.), Gefärbte und fluoreszierende KW-Stoffe 814.
 Sachs (F.) u. Brunetti (W.), Derivv. des 2,4-Dinitrobenzaldehyds 814.
 Cloetta (M.), Digitoxin und Digalen 815.
 Kiliani (H.), Digitoxin 815.
 Léger (E.), Barbaloin 816.
 Hüfner (G.) u. Gansser (E.), Molekulargewicht des Oxyhämoglobins 816.
 Szreter (I.), Oxydation des Oxyhämoglobins 816.
 Schmidt (J.) u. Schall (R.), Dihydrocarbazol 816.
 Stümmer (R.), Kondensationsprodd. von Carbazol und von Biphenyloxid mit Phthalsäureanhydrid 817.

Kirpal (A.), Leitfähigkeit der isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure 818.
 Koenigs (W.), Bernhart (C.) u. Ibele (J.), Partiiell (4-fach) hydrierte Pyridinbasen 819.
 Buckney (F.), Optisch-aktive Tetrahydrochinolinverb. 820.
 Pavesi (V.), Apotheln und die anderen Alkaloiden von Papaver dubium 820.
 Wilcoock (E. G.) und Hardy (W. B.), Anwesenheit von P in kristallisiertem Eiereiweiß 821.
 Hardy (W. B.), Globuline 821.
 Dreyer (G.) u. Hanssen (O.), Koagulation der Eiweißstoffe durch ultraviolettes Licht und Ra 821.

Physiologische Chemie.

Heffter (A.), Reduzierende Bestandteile der Zelle 822.
 Oesterle (O. A.), Bestandteil des Holzes von Morinda citrifolia 824.
 Pastovich (P.), Fett der Samen von Canarium commune 824.
 Andés (L. E.), Mastixhars 825.
 Lindet u. Amman (L.), Drehungsvermögen der Proteine des Getreidemehls 825.
 Hansteen (B.), Korrelationen im pflanzlichen Stoffwechsel 825.
 Fleig (C.), Künstliche Sera 826.
 Kühl (H.), Krystallabscheidung bei der ammoniakalischen Harnsäuregärung 826.
 Barbieri (N. A.), Eigelb 826.
 Delage (Y.), Osmotischer Druck; die SS. und Alkalien bei der künstlichen Parthenogenese 826.
 Michel (Ch.) und Perret (M.), Ernährung des Kindes 827.
 von Linden (M.), Einfluß des Kohlensäuregehaltes der Atemluft auf Schmetterlingspuppen 827.
 Jacoby (C.) u. His, Giftwrg. von Dynamitverbrennungsgasen 827.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hierzog (R. O.) u. Hörth (F.), Einw. einiger Dämpfe auf Presshefe 828.
 Ekelöf (E.), Bakteriengehalt der Luft und des Erdbodens 828.
 Massini (B.), Collistamm 828.
 Rabinowitsch (M.), Wirkung der Tetanusbazillen 829.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Doerr (R.) und Raubitschek (H.), Desinfektion mit Formalin 829.
 Huhs (E.), Desinfizierende Wandanstriche, besonders Vitralin 829.
 Kraus (A.), Hydrindensulfosaures Natrium als Lösungsmittel für Kresole 830. — Wrg. einiger Desinfektionsmittel bei Frost 830.
 Bickel u. Kraus (A.), Desinfizierende Wrg. von Saprol, Leinölkresol- und Petroleumkresolpräparaten auf fl. infektiöses Material 831.

Xyländer, Desinfektion mit Festoform und Formobor 832.
 Grimmer, Milchchemie und Molkereiwesen 832.
 Archbutt (L.), Tunesische und algerische Olivenöle 832.
 Henseval u. Huwart (J.), Fischlebertran 833.
 Trillat (A.), Farbstoff-Ndd. der Rotweine 833.
 Mazé (P.) u. Pacottet (F.), Fermente der kranken Weine 834.
 Kayser (E.) u. Demolon (A.), Branntwein der Charente 834.
 Croner (F.) u. Seligmann (E.), Ameisensäure enthaltende Konservierungsmittel 834.
 Proskauer (B.), Konservierende Kraft der Ameisensäure 834.
 Thatcher (R. W.), Backfähigkeit von Mehlen 835.

Agrikulturchemie.

Müntz (A.) u. Nottin (P.), Calciumcyanamid als N-Dünger 835.
 von Knieriem (W.), Buschmann (A.), von Knorre (W.) u. Girgensohn (O.), Einfluß der Fütterung auf die Milchsekretion des Rindes 835. 836.

Mineralogische und geologische Chemie.

Colomba (L.), Apophyllit 836.
 Van't Hoff (J. H.), Borocalcit und die künstliche Darst. von Ascharit 837.

Analytische Chemie.

Marshall (J.), Petroläther als Extraktionsmittel 838.
 Zimmerschied (K. W.), App. zum Polleren von Metallteilen 838.
 Ives (F. E.), Colorimeter 838.
 Funke (P.) & Co., Flachbutyrometer 838.
 Jacobsen (A.) u. Landesen (G.), Pd als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse 839.
 Rawles (W. H.), Calorimeter für flüchtige, fl. Heizstoffe, insbesondere für Petroleum 839.
 de Voldere (G.) u. de Smet (G.), Analyse verbrennbarer Gase 839.
 Mitscherlich (E. A.), Chem. Bodenanalyse für pflanzenphysiol. Forschungen 841.
 de'Sigmond (A.), Best. der ausnutzbaren Phosphorsäure in Böden 841.
 Seligmann (E.), Prüfung gereinigter Abwässer auf Zersetzungsfähigkeit 842.
 Fischer (A.), Elektroanalytische Schnellbest. unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale 843.
 François (M.), Trennung des NH_3 und Monomethylamins 844. — Best. des NH_3 in Monomethylamin und den stark flüchtigen, aliphatischen Aminen 844.
 Maderna (G.) u. Coffetti (G.), Best. der salpetrigen Säure und Trennung von Salpetersäure 844.
 Wagner (B.) u. Schultze (F.), Best. von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd u. Phosphorsäure mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer 844.

Alcock (F. H.), Reagens für Chromsalze 845.
 Bollenbach (H.), Maßanalytische Best. des Cr durch KMnO_4 845.
 Allison (A.), Best. von Cr in Legierungen 845.
 Holland (Ph.), Trennung und Best. kleiner Mengen Mn in natürlichen Silicaten 846.
 Rupp (E.), Jodometrische Best. des Hg 846.
 Foster (W. H.), Best. des Cu 846.
 Gooch (F. A.) u. Heath (F. H.), Jodometrische Best. des Cu 847.
 Bruylants (P.), Identifizierung der Aldehyde mittels des Spektroskops und ihre Unterscheidung von den Ketonen 847.
 Tagliavini (A.), Rk. der freien Weinsäure 848.
 Gunn (A.) u. Harrison (E. F.), Nachw. des Fe in Ölsäure mittels Adrenalin und seine Entfernung aus derselben 849.
 Browning (Ph. E.) u. Palmer (H. E.), Nachw. und qual. Trennung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden und Rhodaniden 849.
 Fenton (H. J. H.), Rk. auf Kohlehydrate 849.
 Horne (W. D.), Trocken-Klärmethode bei Rohzuckeranalysen 850.
 Wood (T. B.), Backwert des Weizenmehls 850.
 Utz (F.), Benzidin zum forensischen Blutnachweis 850. — Zinnchlorür als Reagens bei der Unters. von Fetten, Ölen und Balsamen 851.
 Leys (A.), Fremde Fette im Schweineschmalz 851.
 Mc Pherson (W.) u. Ruth (W. A.), Maisöl. Verwendung als Verfälschungsmittel von Schweineschmalz und dessen Nachw. 852.
 Ryan (L. A.) u. Marshall (J.), Einfluß von O. u. N. und von Sonnenlicht und Dunkelheit auf Olivenöl 852.
 Mayer (O.), Best. des Eiweißes im Harn 853.
 La Wall (Ch. H.), Martinsche Methode zum Nachw. v. Butterfarbstoffen zur Auffindung künstlicher Farbstoffe in Gemischen 853.
 Webster (M. H.), Alkaloidunters. 854.
 Fetterolf (D. W.), Lloydreaktion angewandt auf Heroin und Veratrin 854.
 Cambon (V.), Unters. von Leim u. Gelatine 854.

Technische Chemie.

Inglis (J. K. H.), Verlust an N beim Kammerprozeß 854.
 Jaubert (G. F.), Hydrolith und die augenblickliche Bereitung von H zur Ballonfüllung 855.
 Burchartz (H.), Portlandzemente 855.
 Zulkowski (K.), Hocho basische Hochofenschlacken und Zemente 856.
 Campbell (W.), Strukturänderung bei Eisen und Stahl 856.
 Goerens (P.), Erstarrungs- und Erhaltungsvorgänge bei Fe-C-Legierungen 857.
 Kinder (H.), Metallograph. Betrachtungen über die Fe-C-Legierungen der Praxis 858.
 Grognot (L.), Labindustrie 858.
 Dreaper (W. P.) und Wilson (A.), Einfluß der Temperatur beim Färben auf die Beständigkeit der Färbung 858.
 Hersberg (W.), Normalpapiere 858.
 Bement (A.), Analysen amerikanischer Kohlen 858.

Mansell (J. H.), Explosion von Corditmischungen 858.

Patente.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. von Leukokörpern der Indophenolreihe 859*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines Kondensationsprod. aus Anthrachryson und Formaldehyd 860*.
 — Darst. von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen 860*.
 — Darst. N-haltiger Derivv. der Anthrachinonreihe 860*.
 Merck (E.), Darst. von Aminoäthern primärer Alkohole 861*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Farbstoffen der Anthracenreihe 862*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von alkylierten p-Diaminoanthracenfarbstoffen 862*.
 Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe 863*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Anthracenderivaten 863*.
 Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Darst. v. blauen bis grünlichblauen Farbstoffen 864*.
 Kehrman (F.), Darst. von Farbstoffen der Safraninreihe 864*.
 Cassella (L.) & Co., Darst. von blauen Wollfarbstoffen 865*. 866*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. eines blauen Küpenfarbstoffes 866*.
 Kalle & Co., Darst. eines roten Farbstoffes 867*.
 — Darst. eines wasserlöslichen roten Farbstoffes 867*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von S-haltigen Farbstoffen 867*.
 Lerman (D.), Schwartz (B. B. D.) und Pikos (P.), Darst. einer schwarzen Farbe 867*.
 Brunet (L.), Darst. einer lithoponähnlichen weißen Farbe 868*.
 Wülffing (C.), Darst. von farbechtem blauschwarzen Eisenoxyduloxyd 868*.
 Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. orangefarbener Farblacke 869*.
 Brunstein (A.), Darst. einer Anstrichmasse 869*.
 Hérissou (M.), Ölfarbe 869*.
 Société Française la Norgine, Darst. eines trockenen, neutralen, wasserlöslichen Klebemittels aus Tangaure 869*.
 Siegfried (M.), Verfahren zur Reinigung von Gelatine 870*.
 Horn (P.), Darst. neutraler Seifen 870*.
 Hempel (M.), Gasbereitung durch Destillation von Kohle in stehenden Retorten 870*.
 Elworthy (H. S.) u. Williamson (E. H.), Schaffung oder Erhöhung eines Methangehaltes in solchen Gasgemischen, welche CO oder CO_2 (oder beide) neben H enthalten, durch Überleiten der Gase über metallisches Ni 870*.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 10.

4. September.

Apparate.

P. Kusnezow, *Zum Ablesen von Büretten*. Vf. empfiehlt zur Ablesung ein der Länge nach geteiltes, zur Hälfte mit schwarzem Glaspapier beklebtes Spiegelstück (3×2 cm). Der Rand des schwarzen Streifchens wird dem tiefsten Punkt des Meniscus möglichst weit genähert. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 515—16. Aug. 1907. [11/11. 1906.] Kasan. Univ.)
BUSCH.

Heinrich Leiser, *Selbsttätige Abmeßvorrichtungen für Säuren, Alkohol u. a. Fünf neue Apparate*. Der Vf. beschreibt die bisher diesem Zwecke dienenden App., deren Nachteile in ihrer umständlichen Handhabung, dem Fehlen jeglicher selbsttätigen Einstellung und der Schwierigkeit ihrer Eichung bestehen; außerdem kommt bei vielen App. die Fl. mit der Luft in starke Berührung. Der erste vom Vf. beschriebene App. ist so konstruiert, daß der Zufluß zum Fällgefäß automatisch stockt, sobald die hochsteigende Fl. das Niveau eines Capillarenendes erreicht und dadurch der Luft im Fällgefäß den einzigen Weg zum Entweichen verschlossen hat. Eine empirische Teilung gestattet die Einstellung der Capillare für verschiedene Maße. Die beiden folgenden Vorrichtungen sind kommunizierende Pipetten, die durch einen Dreiweghahn mit dem Vorratsgefäß und dem Auslauf in Verb. stehen. Die Pipetten laufen in Capillaren aus, wodurch der Unterschied für Messungen bei voll gefüllter und bei schon fast leerer Kugel verschwindend klein wird. Auch lassen sich die Modelle leicht eichen, und die Fl. kommt mit der Luft nur durch die Capillare in Berührung. Die beschriebenen App. sind besonders für die Acid-butyrometrie geeignet. Zur Erzielung noch größerer Genauigkeit dienen die beiden letzten Modelle, bei denen sich das Vorratsgefäß genau bis zu einer bestimmten Höhe anfüllt und sich also auch die Fl. in der Capillare scharf bis zu einer bestimmten Marke einstellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 289—92. 1/6.)
BLOCH.

Davies, *Doppelflächenkühler*. Der von F. A. KÜHNLENZ in Frauenwald i. Th. gefertigte neue Kühler hat einen Außenmantel und einen inneren Hohlraum für Wasserdurchfluß und weist dadurch sehr starke Kühlwrkg. auf. (Chem.-Ztg. 31. 761. 31/7.)
BLOCH.

C. Hoffmeister, *Apparat zur Extraktion von festen Körpern bei höherer Temperatur mit zweierlei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten verschiedener spezifischer Gewichte*. Der App. dient zur Extraktion solcher Substanzen, aus denen der zu extrahierende Körper erst durch Einw. eines zweiten Körpers freigemacht und hierauf sofort der weiteren Einw. des Spaltungsmittels entzogen werden muß. Der von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach gefertigte Apparat hat zwei Extraktionsgefäße. In das obere kommt der zu extrahierende Körper mit dem gelösten Spaltungsmittel, in das untere, einen Kolben, das zweite Extraktionsmittel, das die freigemachte Substanz sofort der Lag. entziehen soll. Die Dämpfe des zweiten
XI. 2.

Extraktionsmittels passieren zunächst eine Heisspirale, wobei das Gemenge in dem oberen Gefäß erwärmt wird, und gelangen dann in einen das obere Gefäß umgebenden Mantelraum, wo sie sich zum Teil verdichten und in den Kolben zurückfließen. Die überschüssigen Dämpfe gelangen nach ihrer Verdichtung mittels Rückflußkühlers in den unteren Teil des oberen Extraktionsgefäßes. Ist nun das zweite Extraktionsmittel das leichtere von beiden, so steigt es durch das Gemenge an die Oberfläche und löst dabei den durch das Spaltungsmittel freigemachten Körper. Ist diese Lsg. genügend hoch gestiegen, so fließt sie kontinuierlich in den unteren Kolben zurück, und das Spiel wiederholt sich. Der App. bedarf selbst bei tagelangen Arbeiten keiner Aufsicht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 293—94. 1/6. Trautenauf. Chem.-physiol. Lab. d. Versuchsstat. f. Flachsbauf.) BLOCH.

A. Kleine, *Gasentwicklungsapparat*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 523—24. 10/7. — C. 1907. I. 1717.) BLOCH.

G. Berndt, *Ein empfindliches Hitzdrahtinstrument*. In ein horizontales Glasrohr, das evakuiert werden kann, sind zwei Pt-Drähte eingeschmolzen. An sie ist ein dünner Ag-Draht angelötet, dessen Längenänderung an der Senkung eines angehängten kleinen Cu-Gewichts mkr. abgelesen wird. Das Belastungsgewicht wird elektromagnetisch gedämpft. Das Instrument gibt vollkommen reproduzierbare Zahlen. Beim Evakuieren wird das Instrument immer empfindlicher; von Atmosphärendruck bis zum guten Kathodenvakuum steigt die Empfindlichkeit etwa auf das 25fache. Doch wächst die Trägheit beim starken Evakuieren. Die Trägheit sinkt bei steigender Empfindlichkeit, wenn man dünnere Drähte verwendet. Das Vakuum bleibt nur dann konstant, so daß man die Röhre von der Pumpe abschmelzen kann, wenn man es nach dem DEWARSchen Verf. darstellt. Der App. läßt sich als sehr empfindliches Vakuummeter für niedrige Drucke verwenden. (Verfertiger SIEMENS & HALSKE.) (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 243—50. 30/6. [31/5.]) Cöthen. Physik. Lab. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Loebe, *Der elektrische Ofen*. Leichtverständliche Übersicht über die Bedeutung, die der elektrische Ofen für Laboratorium und Praxis gewonnen hat. (Naturwissenschaftliche Wochenschrift 22. 433—42. 14/7. 449—59. 21/7.) BLOCH.

L. B. und F. Altaffer, *Ventilierapparat für chemische Arbeitstische*. Der durch Patent der U. S. A. geschützte App. besteht aus einer Haube, die durch ein Rohr mit einem unter dem Tische befindlichen Zugrohr und durch dieses mit dem allgemeinen Hauptzuge verbunden ist. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 380. 15/7. Cleveland, Ohio.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. Scharbe, *Hilfstaful zum Berechnen der Gewichts- u. Molekularkonzentrationen binärer Gemische*. Die Tafel gibt für die 3stellige Zahl N ($0 < N < 1$) den (4stelligen) $\log \frac{N}{1-N}$ und umgekehrt für den $\log M$ die Zahl $\frac{M}{M+1}$ und gestattet, die Gewichts- und die Molekularkonzentration auseinander, sowie aus den Gewichten und Molekulargewichten der Komponenten des Gemisches durch wenige Operationen zu berechnen. (Sep. v. Vf. 2 Seiten. Aug. Dorpat.) GROSCHUPF.

Ernst Jänecke, *Ergänzung zu der neuen Darstellungsform der Van't Hoff'schen*

Untersuchungen (vgl. S. 119 und frühere Referate). Nach der neuen Darstellungsform sind die Krystallisationsbahnen nur dann gerade Linien, wenn man sich auf das Dreieck $\text{SO}_4\text{—K}_2\text{—Mg}$ bezieht. Bei Verwandlung des Dreiecks in ein Quadrat werden die geraden Linien zu gleichseitig rechtwinkligen Hyperbeln.

Zu den früheren Mitteilungen werden noch Gleichungen mitgeteilt, die benutzt werden, wenn unter Verdampfen oder Aufnahme von W. unter Änderung der Bodenkörper eine Leg. zu einer anderen wird. (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 54. 319—21. 9/7. [13/5.] Hannover. Chem. Abteil. des Bauingen.-Lab. der Techn. Hochschule.)

MEUSSER.

Eugene C. Bingham, *Löslichkeit* (vgl. S. 503). Die obere kritische Lösungstemperatur zweier nicht mischbarer Fl. ist völlig analog dem kritischen Punkte flüssig-gasförmig. Eine untere *kritische Lösungstemperatur* kann auftreten, wenn zwischen den beiden Fl. eine chemische Affinität besteht, die mit der Temperatur abnimmt (z. B. sek. Butylalkohol und W.). Der Begriff der Löslichkeit ist mit dem der Molekularattraktion eng verknüpft, und daher auch mit dem Molekularvolumen, der Größe b der VAN DER WAALSschen Gleichung. Auf Grund der in der Literatur vorliegenden Daten wird der auffallende Satz bestätigt, daß sowohl das Prod. $\pi \cdot b$

(π = kritischer Druck), als das Prod. $\pi \frac{M}{\rho}$ (M = Molekularvolumen, ρ = D. bei gewöhnlicher Temperatur) für alle Stoffe nahezu denselben Zahlenwert hat. Für diejenigen Stoffe, für welche diese beiden Prodd. von dem Mittelwert der übrigen stark abweichen, liegen die Abweichungen in derselben Richtung und sind gleich groß. Da die *Molekularattraktion* dem *Molekularvolumen* umgekehrt proportional ist, so ist der kritische Druck ein Maß für die Molekularattraktion. (*Amer. Chem. Journ.* 38. 91—118. Juli. [Jan.] Richmond Coll., Richmond.)

SACKUR.

Emil Bose, *Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den krystallinischen Flüssigkeiten.* (*Ztschr. f. Elektrochem.* 13. 449—55. 19/7. [10/5.*] — C. 1907. II. 120.)

SACKUR.

Robert H. Bradbury, *Kolloidale Lösung. Das Zwischenstadium zwischen Lösung und Aufschwemmung.* 1. Lösung u. Suspension. Beide sind dadurch unterschieden, daß nur bei jener Änderungen der äußeren Energie durch osmotische Kräfte auftreten und die Gravitation nicht wie bei dieser von sichtbarem Einfluß ist. — 2. Die Wirkung der Verminderung der Teilchengrößen führt zu Fl., die für das Auge nicht getrübt erscheinen und wie Legg. aussehen und als kolloidale angesprochen werden, die aber nachweislich nicht optisch leer sind; aber andererseits sind auch Legg. von Salzen nicht als optisch leer befunden worden, so daß eine scharfe Grenze nicht gegeben ist. — 3. Die kolloidale Goldgl. wird hinsichtlich ihrer Darst. und Eigenschaften besprochen, indem ganz besonders ZSIGMONDYS Unterss. Berücksichtigung finden, und ebenso werden die Tatsachen über reversible und irreversible kolloidale Systeme mitgeteilt. Weitere Unterschiede zwischen kolloidalen und krystalloiden Legg. sind ferner identische Erstarrungspunkte und Kp. für jene und ihre Lösungsmittel. Dieses und das Kolloid sind leichter voneinander zu trennen, eine kolloidale Leg. leitet nicht, das Kolloid wandert entweder zur Anode oder Kathode. Koagulation ist bei krystalloiden Legg. nicht vorhanden. — 4. Allgemeines. Es wird auf die Unwahrscheinlichkeit der Mol.-Gew.-Bestat. von Kolloiden verwiesen und die Verwendung von Kolloiden besprochen. (*Journ. Franklin Inst.* 163. 383—96. Mai. [28/2.])

MEUSSER.

K. Arndt, *Die elektrolytische Dissociation geschmolzener Salze.* Bisher war kein Mittel bekannt, den Dissoziationsgrad geschmolzener Elektrolyte wie in ihren

was. Legg. aus der Leitfähigkeit abzuleiten, weil ein geeignetes Lösungsmittel von genügend kleiner Leitfähigkeit nicht bekannt war. Vf. fand als solches B_2O_3 , dessen Leitfähigkeit bei 900° nur $k = 0,000021$ ist. Nach Messungen von Gesaler nimmt die Äquivalentleitfähigkeit von Natriummetaphosphat in diesem geschmolzenen Stoff mit sinkender Salzkonzentration bedeutend ab. Berücksichtigt man aber die Zunahme der Zähigkeit mit sinkender Salzkonzentration, so findet man das Prod. aus Äquivalentleitfähigkeit und Zähigkeit konstant, u. daß die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit nur durch zunehmende Zähigkeit veranlaßt wird, die Äquivalentleitfähigkeit zeigt sich unabhängig von der Konzentration. Dieses Ergebnis erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig dissoziiert ist, so daß die Verdünnung durch Borsäure seine Spaltung nicht vergrößern kann. Vf. vermutet, daß dieses Verhalten alle aus einwertigen Ionen bestehenden Salze zeigen werden, u. findet seine Ansicht in einer Arbeit von LORENZ und RIEDER bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2937—40. 22/6. [12/6.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)
MEUSSER.

T. Noda, *Über die Ionisation von Gasen, die gleichzeitig Röntgenstrahlen und den Strahlen radioaktiver Stoffe ausgesetzt sind.* Es sollte untersucht werden, ob die durch Röntgen- und Radiumstrahlen erzeugte Ionisation sich additiv aus den beiden Einzelstrahlungen berechnen läßt. Dies wurde für die Kombinationen Röntgenstrahlen + Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen + Uranstrahlen und Radiumstrahlen + Uranstrahlen nachgewiesen. Das Ionisationsvermögen jeder dieser Strahlengattungen ist also unabhängig von der gleichzeitigen Ggw. von einer der anderen Strahlen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 356—62. 5/11. [14/5.*] 1906. Tokio. Higher Normal School.)
SACKUR.

Fred. T. Trouton, *Über zwei Arten von Kondensation von Wasserdampf an Glasoberflächen und ihre Analogie mit James Thomsons Übergangskurve von Gas zu Flüssigkeit.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A; C. 1906. I. 1477) wurde die Kondensation von Wasserdampf an Glaswolle untersucht. Es ergab sich merkwürdigerweise, daß eine halb gesättigte Oberfläche Wasserdampf außerordentlich rasch absorbiert, und daß dementsprechend die Kurve (Wassergehalt der Glasoberfläche als Abszisse, Dampfdruck als Ordinate) bei 0,6 cm Druck ein Maximum u. gleich darauf ein Minimum durchläuft. Diese Übersättigung ist analog den Kondensationskurven von Dämpfen, die zuerst von JAMES THOMSON angegeben und durch alle Zustandsgleichungen dargestellt wird. Im allgemeinen kann man allerdings bei Dämpfen diesen Teil der Zustandskurve nicht verifizieren, da der Dampf diskontinuierlich in die Fl. übergeht. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei der Absorption von W. durch Phosphorpentoxyd auf, indem P_2O_5 , welches schon etwas W. enthält, viel stärker absorbiert als ganz trockenes P_2O_5 . Offenbar können bei Adsorptionen 2 Oberflächen mit demselben Wassergehalt unter Umständen verschiedenen Dampfdruck besitzen, je nach der oberflächendichte der Flüssigkeitsschicht. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 383—90. 10/7. [6/6.*])
SACKUR.

A. A. Campbell Swinton, *Die mechanischen Wirkungen von Kanalstrahlen.* Die Kanalstrahlen vermögen ebenso wie Kathodenstrahlen ein leichtes Flügelrad in Rotation zu versetzen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 391—95. 10/7. [6/6.*])
SACKUR.

Karl Scheel, *Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13.

447—49. 19/7. [10/5.*] Votr. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellsch. Hamburg.
— C. 1907. I. 1486.) SACKUR.

Endre v. Kazay, Verschiebung des Absorptionsspektrums in verschiedenen Flüssigkeiten. Die Linien der Absorptionsspektren von einem Stoffe erscheinen nicht auf derselben Stelle des Spektrums, wenn die Fl. wechseln, und zwar verschiebt sich der Absorptionsstreifen gegen das rote Ende, wenn der Brechungsexponent der Fl. größer ist, nach dem violetten Ende, wenn der Brechungsexponent des Lösungsmittels kleiner ist. Die Wellenlängen der einzelnen Streifen können nach der HARTMANNschen Formel: $\lambda = c + \frac{c_1}{\zeta - c_2}$ berechnet werden (ζ = Skalenwert, c , c_1 , c_2 = Konstanten für drei Linien). In einem 65 mm-Spektroskop ist des Skalenwert der D-Linie = 12,8 mm, $\lambda = 589,5 \mu$, der E-Linie = 21,0 mm, $\lambda = 526,9 \mu$, der F-Linie = 28,0 mm, $\lambda = 486,07 \mu$. Daraus folgt: $c = 295,78$, $c_1 = 8814,39$, $c_2 = -16,80$.

Vf. gibt folgende Tabelle für die Werte λ :

Lösungsmittel	Brechungs- exponent für D-Linie	Fuchsin	KMnO ₄	Alcannin	Chlorophyll
W.	1,3336	552,7	570,30	—	—
A.	1,3566	—	—	564,51	612,8
A.	1,3654	559,68	579,2	—	—
CHCl ₃	1,4490	—	—	572,88	618,0
Glycerin 28° B _é	—	567,83	—	—	—
CS ₂	1,6308	—	—	579,20	—

Da die Brechungsexponenten in den Fl. die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in ihnen geben, kann man mittels des *Dopplerschen* Prinzips die Verschiebungen der Spektren berechnen. Es ist: $\lambda_1 = \lambda \left(1 \pm \frac{v}{v}\right)$ (λ_1 = Wellenlänge der verschobenen, λ = Wellenlänge der ursprünglichen Linie, c = Differenz der verglichenen Geschwindigkeiten, v = Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in der Luft = 308 000 km). So ist v in W. = $308000 \cdot \frac{1}{1,3336} = 230938,4$, in A. =

$308000 \cdot \frac{1}{3,6541} = 225374,92$. Die Differenz 5563,48 gibt die Verschiebung des Spektrums gegen Rot. Der Wert der Verschiebung ist für eine Fuchsinlg. in A. gegenüber einer solchen in W.:

$$\lambda_1 = 552,65 \left(1 + \frac{5563,48}{308000}\right) = 559,37 \mu,$$

was mit dem beobachteten Wert 559,68 genügend übereinstimmt. (Pharm. Post 40. 531—33. 28/7.) LÖB.

K. George Falk, Die Berechnung einiger chemischer Gleichgewichte. NERNST hat einen Weg angegeben, mit Hilfe dessen man chemische Gleichgewichte aus rein thermischen Daten berechnen kann (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397). Der Vf. zeigt die Übereinstimmung der NERNSTschen Formeln mit der Erfahrung an der Hand der Beispiele: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ und $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 683 bis 688. Mai. Lab. of Phys. Chem., Columbia Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

James Howard Bridge, *Ozon, seine Natur, Herstellung, Verwendung*. Vf. gibt eine Schilderung der Entdeckungsgeschichte des Ozons, um das sich insbesondere VAN MARUM CAVALLLO, DAVY, SCHÖNLEIN, BAUMEET, BECQUEREL, FARADAY HARE, FRÉMY, LE BLANC, ANDREWS, HOUZEAU verdient gemacht haben. Gelegentlich der Erörterung seiner Herst. bespricht er die mannigfachen unzutreffenden Angaben der Darstellungsmöglichkeiten, die Darst. auf chemischem Wege, die verschiedenen Verff. bei Anwendung elektrischer Energie, die Verbesserung des Verf. mit stiller Entladung, die vom Vf. vorgeschlagen wurde u. in der Anwendung von durchbrochenen Elektroden besteht, wobei Dielektrika vermieden werden müssen.

Dann wird berichtet über Desinfektionswrkg. des O_3 auf W. unter Benützung verschiedener Anwendungsweisen, die auf Ersparnis von O_3 hinsielen, und über zu diesem Zweck vorgeschlagene Apparate.

Zuletzt werden die industriellen Verwertungsmöglichkeiten, wie Umwandlung nicht verwertbarer Stoffe in wertvolle, die Extraktion von Gold aus Erzen, Gewinnung von Stickstoffperoxyd, Entfärbung von Fll. und festen Stoffen, die Darst. von Vanillin aus Nelkenöl aufgeführt. Den Schluß der Arbeit bilden Angaben über die Verwendung des O_3 in der Therapie. (Journ. Franklin Inst. 163. 355—81. Mai. [20/3.])

MEUSSEK.

Launcelot W. Andrews u. Henry A. Gailton, *Über die Dichtigkeitskurve der Mischungen von Brom und Chlor*. Das spezifische Gewicht von reinstem Brom wurde zu $d_{25}^{20} = 3,10227$ gefunden, der entsprechende Wert für Chlor ist nach KNIETSCH (LIEBIGS Ann. 259. 100; C. 90. II. 809) 1,39778. Demnach müßte die D. d einer Mischung vom %-Gehalt p am Chlor bei 25° dargestellt werden durch eine Gleichung: $p = 82,005 \left(\frac{3,10227}{d} - 1 \right)$. Tatsächlich genügt eine Gleichung:

$p = 88,59 \left(\frac{3,10227}{d} - 1 \right)$ den Beobachtungen. Für Mischungen, die in W. gesättigt sind, gilt eine Gleichung: $p = 88,59 \left(\frac{3,1004}{d} - 1 \right)$. Mit Hilfe der zweiten Gleichung kann man den Gehalt an Chlor in käuflichem Brom berechnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 688—92. Mai 1907. [24/12. 1906.] St. Louis. Lab. of the MOLLINCKBRODT Chem. Works.)

SACKUR.

J. E. Purvis, *Versuche über das Bandenspektrum des Stickstoffs in einem starken magnetischen Feld*. BECQUEREL und DESLANDRES haben nachgewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 20), daß das Bandenspektrum des Stickstoffs in einem magnetischen Felde von 20000 c.g.s. Einheiten nicht verändert wird. Der Vf. wendet ein Feld von 47000 Einheiten an und beobachtet das Spektrum mittels eines sehr stark zerstreulenden Gitters sowohl mit dem Auge wie mit der photographischen Platte. Die Farbe des Stickstoffspektrums verändert sich im magnetischen Felde von Rosa zu Stahlblau, die Banden von Rot und Gelb verschwinden zumeist, während die grünen u. blauen Banden stärker werden. Aber die Stellung der Banden zueinander verändert sich nicht, ebensowenig konnte eine Verbreiterung oder Trennung oder einzelnen Linien, die die Banden bilden, beobachtet werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 354—55. 5/11. 1906. [14/5.* 1906. Cambridge. St. Johns Coll.])

SACKUR.

P. Lebeau und P. Damoiseau, *Über die Natur des Sulfammoniums*. Nach

MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 510; C. 1901. I. 773) enthält die purpurfarbene Lsg., welche sich bei der Einw. von fl. NH_3 auf S bildet, eine Verb. vom Ammoniumtypus, das Sulfammonium. Nach den Unterss. von RUFF und GRISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2659; C. 1905. II. 1151) findet die Einw. des S auf das NH_3 ihren Ausdruck in der folgenden, umkehrbaren Rk.:



während die Färbung des Sulfammoniums nur auf die Ggw. von freiem S zurückzuführen ist, welcher mit dem fl. NH_3 eine kolloidale Lsg. bildet. Vf. haben das Studium dieser Frage wiederum aufgenommen u. gefunden, daß in Ggw. einer Spur W. die purpurfarbene Lsg. des Sulfammoniums in der Tat Schwefelammonium und Schwefelstickstoff, aber nur in sehr geringer Menge zu enthalten scheint, daß aber bei Ausschluß jeglicher Spur Feuchtigkeit keinerlei B. von H_2S stattfindet, u. beim Verdunsten der Sulfammoniumlg. im Vakuum die angewandte Menge S genau wieder gefunden wird. Nach Ansicht der Vf. sind daher die Schlußfolgerungen MOISSANS bezüglich der Existenz des Sulfammoniums bisher in keiner Weise entkräftet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1422—24. [24/6.*]) DÜSTERB.

R. C. Wells u. D. J. McAdam jr., *Phasenbeziehungen im System: Natriumcarbonat und Wasser*. Das System enthält praktisch nur 2 unabhängige Bestandteile, da der CO_2 -Gehalt der Luft konstant gesetzt werden kann. Bei möglichst sorgfältigem Arbeiten ergaben sich die Umwandlungspunkte (korrigiert auf der Wasserstofftemperaturkala):

Dekahydrat — Heptahydrat = 32,00°,

Dekahydrat — Monohydrat = 32,96/,

Heptahydrat — Monohydrat = 35,37°.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 721—27. Mai. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Heinrich Walter, *Über die Kaustisierung der Soda* (vgl. LIEBIGS Ann. 351. 87; C. 1907. I. 1015). Vf. untersuchte das Gleichgewicht:



bei 106—110° von beiden Seiten, bei 80 und 62° nur von links her. Bei der ersteren Temperatur stellt es sich in kürzerer Zeit (150') ein. In roher Annäherung läßt sich das Verhältnis $v = [\text{NaOH}]^2 : [\text{Na}_2\text{CO}_3]$ (Konzentrationen der nicht dissoziierten Anteile) als Funktion des Gesamt titers T darstellen. $v = 569,2 - 7,927 T$. Die hiermit berechneten P (Prozentgehalt) weichen von den gefundenen um weniger als 1% ab. — Bei 80° war das Gleichgewichtsverhältnis noch nicht nach 18, wohl aber nach 32 Stunden erreicht. $v = 1337,4 - 26,55 T$ gibt den Kaustisierungsgrad auf $\pm 0,5\%$. — Bei 62° wurde das Gleichgewicht selbst nach 40 Stunden nicht annähernd erreicht. Aus den Beobachtungen folgt, daß die Kaustisierung bei 80° innerhalb des untersuchten Gehaltsbereichs etwas vollständiger verläuft als bei 105—110°. Es kann sich die Ausbeute beim Abkühlen eines Kaustisierungsgemisches also etwas verbessern, dagegen liegt aber Gefahr von NaOH -Verlusten vor. (Monatshefte f. Chemie 28. 543—53. 10/7. [21/3.] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) MEUSSER.

Rud. Wegscheider, *Über die Kaustisierung der Soda. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Walter* (vgl. LIEBIGS Ann. 351. 87; C. 1907. I. 1015 und vorstehendes Ref.). Verss. haben ergeben, daß der bei 80° vermutete Wechsel des Bodenkörpers in 4,08-n. Lsg. erst bei höheren Temperaturen eintritt. Denn es

wurde wahrscheinlich, daß noch neben 5-n. Legg. Zers. des *Pirssonits* eintritt. Die Existenz des Knickpunktes ist übrigens, wie schon früher angedeutet, noch nicht sichergestellt. Die Form des zwischen 80 u. 110° am Kautisierungs-gleichgewicht beteiligten CaCO_3 ist nicht bekannt, jedenfalls aber entweder Kalkspat oder Arragonit. Vf. hat die Zahlen LE BLANCs und NOVOTNYs einerseits und LANGES und SCHMIDTs andererseits mit den von WALTER aufgestellten Formeln umgerechnet u. sie mit den für 80° berechneten Zahlen WALTERs in guter Übereinstimmung gefunden. (Monatshefte f. Chemie 28. 555—58. 10/7. [21/3.] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) MEUSSER.

Rudolf Wegscheider u. Heinrich Walter, *Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate*. Die Hauptergebnisse dieser Unters. sind bereits mitgeteilt (LIEBIGs Ann. 351. 87; C. 1907. I. 1015). Die Forderung der Theorie, daß bei Einw. von verd. Na_2CO_3 -Legg. auf Pirssonit deren Konzentration entweder bis zum Gleichgewichtswert ansteigen muß, oder der Pirssonit unter B. von CaCO_3 zerfallen muß, wird vielfach nicht erfüllt. Ferner scheint Pirssonitbildung aus CaCl_2 bei 60° etwas unterhalb der Gleichgewichtskonzentration eingetreten zu sein. Diese Unregelmäßigkeiten sind wahrscheinlich auf das Auftreten verschiedener CaCO_3 -Formen zurückzuführen. Der Pirssonitzers. entspricht eine beträchtliche u. veränderliche Wärmebindung. Die Verss. bei 60° deuten an, daß Pirssonit durch 5,6-n. Na_2CO_3 -Lsg. in wasserfreies Doppelcarbonat übergeführt wird. Damit steht jedoch nicht im Einklang, daß eine 6,1-n. Na_2CO_3 und NaOH enthaltende Lsg. bei derselben Temperatur den Pirssonit nicht zu entwässern vermag. Die Existenz von Doppelverbb. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Na}(\text{OH})$ ist nicht durch die Verss. nachgewiesen. Über die Einzelheiten der Verss. und über die Ermittlung der Zus. der feuchten Bodenkörper unter Berücksichtigung der Zus. der Lsg. vgl. das Original. (Monatshefte f. Chemie 28. 633—72. 10/7. [21/3.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Quartaroli, *Neue Untersuchungen über die Orthophosphate von Lithium*. Die Literatur der Lithiumorthophosphate weist noch mancherlei Lücken auf, die Vf. in manchen Beziehungen auszufüllen sucht. Seine Unterss. erstrecken sich zunächst auf die Beziehungen zwischen den Phosphaten des Lithiums und denen der Erdalkalien. I. B. und Eigenschaften der Legg. von monobasischem Lithiumphosphat. 10 ccm einer gegen Methylorange (98 g in 1000 ccm) n. Phosphorsäureleg. werden mit 20 ccm einer $\frac{1}{4}$ -n. Lithiumhydratleg. versetzt, die so erhaltene Lsg. von monobasischem Lithiumphosphat verändert sich nicht, selbst bei längerem Kochen oder bei Zusatz von A. Monocalcium- und Monobariumphosphat (genauer ihre Legg.) zers. sich dagegen durch Einw. von Wärme oder A., bzw. von anderen organischen Solvensien zum Teil in Phosphorsäure und zweibasische Phosphat. Monomagnesiumphosphat zers. sich zwar nicht durch Wärme, wohl aber leicht durch A. in Dimagnesiumphosphat und freie Phosphorsäure. — II. Einw. von 2 Mol. Lithiumhydrat auf 1 Mol. Phosphorsäure. Hierbei tritt eine Fällung erst dann ein, wenn die Lsg. in sd. Wasserbade einige Minuten gehalten, oder aber mit A. versetzt wird, u. zwar entsteht statt Li_2HPO_4 eine Verb. annähernd der Formel Li_3PO_4 . Das zweibasische Lithiumphosphat ist danach sl. in W., weit löslicher als das Dimagnesiumphosphat, das seinerseits löslicher ist als die entsprechenden Ca- und Ba-Verbb., aber gleich der Mg-Verb. und auch den Ca- etc. Verb. zers. es sich zum Teil in der Wärme unter B. von tri- und monobasischem Phosphat. — III. Einw. von 3 oder 4 Mol. Lithiumhydrat auf 1 Mol. Phosphorsäure. Nach den Unterss. des Vfs. vermag Lithium auch Phosphate von einer höheren Basisität als 3 bis zu 3,5 zu bilden, ohne jedoch zu 4-basischen Verbb. zu gelangen, wie Ca und Ba. Die erhaltene Verb. entsprach annähernd

der Formel $\text{LiOH} \cdot 2\text{Li}_3\text{PO}_4$. — IV. Gleichgewicht zwischen Lithium, den Alkalien und Erdalkalien in Berührung mit Phosphorsäure. Nach früheren Verss. vom Vf. (vgl. S. 283) fällt bei Einw. von 1 Äquivalent Ca und 2 Äquivalenten Na oder K auf 1 Mol. Phosphorsäure etwa $\frac{1}{5}$ der letzteren als Tricalciumphosphat aus. Lithium verhält sich analog, indem ebenfalls $\frac{1}{5}$ Phosphorsäure als Tricalciumphosphat gefällt wird, und $\frac{2}{5}$ Trilithiumphosphat in Lag. bleiben. Auch mit Ba verhält sich Li wie Na oder K, indem ebenfalls, aber unvollständiger als im Falle mit NaOH oder KOH ein unl. Doppelsalz entsteht. — In einer Schlußbetrachtung geht der Vf. auf die quantitative Bestimmung des Lithiums ein im Zusammenhang mit den obigen Untersuchungen, worüber noch weitere Mitteilungen folgen sollen. (Gas. chim. ital. 37. I. 598—611. 20/6. [10/3.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

B. Glassmann, *Ein Beitrag zur Bivalenz des Berylliums. Das Beryllumpikrat*. Einziger Beweis für die Zweiwertigkeit des Be war bisher das Acetylacetonat des letzteren. Vf. erhielt durch Neutralisation von Pikrinsäure in W. mit Berylliumcarbonat das *Beryllumpikrat*, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; gelbe Blättchen, verliert beim Behandeln mit Ä. 1 Mol. W. Im W.-haltigen und W.-freien Zustande ll. in Ä., Aceton u. Pyridin; wl. in Ä. Die Best. der Molekulargröße geschah nach der Gefriermethode in Acetophenon. Durch Einw. von W. entsteht das *basische Pikrat*, $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3)_2 \cdot 20\text{Be}(\text{OH})_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3059—60. 6/7. [27/5.] Odessa. Wissensch. Lab. d. Vf.)

STELZNER.

Niels Bjerrum, *Über Entwässerungsprodukte des Dichlorochromichlorids*. 1. Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur. GODEFROY, sowie WERNER und GUBSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1579; C. 1901. II. 168) haben beobachtet, daß grünes $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über H_2SO_4 im Vakuum nur $2\text{H}_2\text{O}$ verliert. Vf. bemerkte aber, daß die Oberfläche bei 4 Monate langem Stehen violett geworden war. Er setzte es daher im Vakuum von 1 mm dem Einfluß von P_2O_5 aus u. fand es nach 20 Tagen durch und durch rot. Aus mehreren Verss. ging hervor, daß das grüne $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ abgeben und in eine rote Form mit wahrscheinlich $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, vielleicht aber auch $2\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt werden kann. Auffallend ist, daß das 3. u. 4. Mol. gleichzeitig abgespalten werden. Die Verb. ist sehr zerfließlich, gibt mit W. eine gelbgrüne Lag., die beim Stehen dieselbe blaviolette Farbe annimmt, wie Legg. des grünen Chlorids, ihre elektrische Leitfähigkeit ist bei 25° zunächst kleiner, nimmt schnell zu. — 2. Zur Entwässerung bei höheren Temperaturen erhitzte Vf. im HCl-Strom zwischen 50 — 155° u. fand $5\frac{1}{2}$ Mol. W. entwichen, den Rückstand von roter Farbe, bei 0° anscheinend vollständig, wahrscheinlich kolloidal, gel., dann aber zum Teil als Nd. abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2915 bis 2917. 22/6. [5/6.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

Niels Bjerrum, *Über Dichlorochromibromid und Dibromochromichlorid. Dibromochromichlorid*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 10 g grünes Chromibromid werden in 12 ccm verd. HCl gelöst und mit HCl unter Kühlung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit rauchender HCl u. dann mit Aceton gewaschen u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. — *Dichlorochromibromid*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Br}$. 10 g Dichlorochromichlorid löst man in 10 ccm W. und 1 ccm HBr und sättigt unter Kühlung mit HBr. Den Nd. filtriert man ab, wäscht ihn mit rauchender HBr, mit HBr-haltigem Ä., zuletzt mit reinem Ä. Das Salz ist grünes, krystallinisches Pulver, sehr zerfließlich und in Ä., Aceton l. — *Dibromochromibromid*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br}$. Vf. stellt das Salz aus CrO_3 und HBr nach RECOURA her und leitet während des Eindampfens kein HBr ein, dampft etwas unter das Gewicht $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein und

setzt dann die ausreichende Menge W. zu. Beim Trocknen über H_2SO_4 verliert es schnell $2H_2O$ und dann langsam mehr, wobei es bräunlich wird. Das grüne Salz wandelt sich in verd. Lsg. schneller als das Dichlorochlorid in blaues Chromisalz um. Dibromochlorid ist fast unl. in rauchender HCl , Dichlorochlorid ist l., dieses ist aber in Ä. und rauchender HCl unl., während Dichlorobromid in Ä. und rauch. HBr l. ist. Dibromochlorid ist in rauchender HCl unl., Dibromobromid in rauch. HBr l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2917—22. 22/6. [5/8.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chromchloridpyridins*. Es sollte versucht werden, die Konstitutionsformel des Chromchloridpyridins $CrCl_3 + 3Py$ festzustellen und zu entscheiden, ob es ein „Einlagerungs- oder Anlagerungsprod.“ darstellt. Aus dem Umstande, daß sich die in W. unl. Verb. in konz. HNO_3 leicht zu einer tiefgrünen Fl. auflöst und daraus durch viel W. wieder als unverändertes Chlorid in kristallisierter Form ausgefällt wird, ist zu folgern, daß in der Verb. Cl-Atome Ionencharakter nicht besitzen, weil sonst wohl die HNO_3 wenigstens partiell zersetzend wirken würde. Da ferner die Verb. in organischen Lösungsmitteln, Pyridin, Chlf., Methylalkohol l. ist, so steht ihr Verhalten im Einklang mit der Formel $\left[Cr \begin{smallmatrix} Cl_3 \\ Py_3 \end{smallmatrix}\right]$ u. ist als *Trichlorotripyridinchrom* u. als reine Anlagerungsverb. zu bezeichnen.

Zur Darst. der Verb. löst man Chromchloridhydrat in Pyridin und fällt mit W. ein grünes Pulver. Dieses behandelt man mit HCl , wodurch Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorid in Lsg. geht. Zur Reinigung der dabei zurückbleibenden Verb. löst man sie in konz. HNO_3 , gießt die filtrierte Lsg. in W. und kristallisiert den Nd. aus Pyridin um. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 97—100. 7/8. [2/7.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Recoura, *Über die verschiedenen Molekularzustände des wasserfreien und wasserhaltigen Ferrisulfats*. (Forts. von S. 441.) Vf. beschreibt ein neues Anhydrid und ein neues Hydrat des Ferrisulfats. — Setzt man das weiße Hydrat, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$, einer Temperatur von nahezu 100° aus, so verliert es 6 Mol. W., um bei einer jetzt allmählich auf 175° gesteigerten Temperatur völlig wasserfrei zu werden. Dieses wasserfreie Sulfat ist hell gelbbraun und unterscheidet sich von dem l. c. beschriebenen, gewöhnlichen Anhydrid dadurch, daß es sich innerhalb einiger Minuten in W. löst. Durch W. wird dieses Anhydrid in der gleichen Weise zers., wie das gewöhnliche Anhydrid und das gelbe und weiße Hydrat, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$. Das gewöhnliche Anhydrid braucht mehrere Monate, das weiße Hydrat + $9H_2O$ etwa einen Monat, das neue Anhydrid 3—4 Tage, um sich in 96%ig. A. zu lösen; die entstehenden Lsgg. sind jedoch identisch und liefern beim Eindunsten im Vakuum die gleiche Verb. $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O \cdot 2C_2H_5O$. Das gelbe Hydrat + $9H_2O$ wird durch 96%ig. A. bekanntlich zers.

An mäßig feuchter Luft verwandelt sich das neue Anhydrid rasch in ein neues, braungelbes Hydrat, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2O$, welches sich auch beim Erhitzen des weißen Hydrats, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$, auf nahezu 100° bildet. Während das gelbe Hydrat + $9H_2O$ durch 96%ig. A. zers. wird, u. das weiße Hydrat + $9H_2O$ sich erst im Laufe eines Monats löst, ist das neue Hydrat + $3H_2O$ in 96%ig. A. sehr rasch (innerhalb 1 Stunde) l. Die alkoh. Lsgg. sind in beiden Fällen die gleichen. — Diese 5 Arten von Ferrisulfat sind übrigens nicht die einzigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1427—30. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

Edward C. Worden, *Löslichkeit des Kaliumpermanganats*. (Vergl. VOERMAN,

Chemisch Weekblad 2. 766; C. 1906. I. 124, u. PATTERSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1734; C. 1907. I. 450.) Die bei fallender und steigender Temperatur erhaltenen gesättigten Lsg. von KMnO_4 in reinstem W. werden gewogen und mit gewogenen Mengen Oxalsäure unter Benutzung der gravimetrischen Bürette (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 178; C. 1905. I. 1480) titriert; das Ende der Rk. wurde mit $\frac{1}{20}$ -n. Oxalsäure eingestellt. Aus den beobachteten Werten:

Temperatur °	% KMnO_4	Teile KMnO_4 in 100 Tln. W.	Temperatur °	% KMnO_4	Teile KMnO_4 in 100 Tln. W.
4	3,15	3,36	40	11,14	12,53
10	4,21	4,40	45	12,70	14,55
15	5,12	5,40	50	14,35	16,75
15,56	5,22	5,51	55	16,15	19,26
20	6,11	6,51	60	18,03	21,99
25	7,11	7,65	65	19,99	24,98
30	8,31	9,06	70	22,24	28,60
35	9,62	10,65	75	24,44	32,35

werden zwei Tabellen berechnet; die eine gibt die Teile KMnO_4 in 100 Tln. W. einer gesättigten Lsg. für die Temperaturen 0—75° bei je 1° Differenz, während die andere die Temperaturen enthält, bei denen ein gegebener Prozentgehalt an KMnO_4 bei einer Differenz von je 0,2%, der gesättigten Lsg. entspricht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 452—53. 15/5. [22/3.*])

FRANZ.

George Mc Phail Smith, *Über Ammoniumamalgam*. Über die Konstitution des *Ammoniumamalgams* sind drei verschiedene Auffassungen veröffentlicht worden. LE BLANC (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 467) erblickt in dem elektromotorischen Verhalten des Amalgams eine Stütze der alten BERZELIUSschen Ansicht, daß die Substanz eine Verb. von Hg mit dem metallischen Radikal (NH_4) sei. MOISSAN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 714; C. 1902. I. 563) folgert aus dem Umstande, daß Natriumhydrid enthaltendes Natriumamalgam unter Volumenzunahme mit wss. Ammoniak reagiert, während Natriumamalgam allein bei konstantem Volumen mit derselben Fl. fortwährend H_2 entwickelt, daß die Substanz gar kein NH_4 enthalte, sondern daß sie eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverb. darstelle. RICH und TRAVERS (Journ. Chem. Soc. London 89. 872; C. 1906. II. 307) betrachten auf Grund der Resultate kryoskopischer Messungen das Amalgam als freies, in Hg gel. „Ammonium“ von der Formel NH_4 .

Vf. hat MOISSANs Vers. in modifizierter Form sowohl mit Natriumamalgam, als auch mit den Amalgamen von K, Li, Ba, Sr und Ca wiederholt. Wenn auch Natriumamalgam mit wss. Ammoniak sich nicht aufblähte, so taten dies doch die anderen Amalgame, und auch Natriumamalgam blähte sich mit NH_4Cl -Lsg. stark auf. Auch konnte gezeigt werden, daß bei niedrigerer Temperatur (—3 bis —10°) auch NH_4 des in der Lsg. in geringer Konzentration vorhandenen Ammoniumhydroxyds imstande ist, Na aus seinem Amalgam zu verdrängen. Die Versuche von MOISSAN liefern deshalb keinen Beweis für die Annahme, daß das Ammoniumamalgam keine NH_4 enthalte, sondern eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverb. sei.

Für den Nachweis, daß Ammoniumamalgam das alkalimetallanaloge, metallische NH_4 -Radikal wirklich enthalte, würden die von COEHN (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 430; C. 1901. I. 247) beschriebenen Verss. mit Ammoniumamalgam u. Cu-, Co- u. Zn-Salzen genügen, wenn nicht die Möglichkeit bestände, daß die angewandten Salze nicht durch das Amalgam direkt, sondern durch von der Zers. des NH_4 -Amalgams herrührenden naszierenden H reduziert wurden. LE BLANC (Ztschr. f.

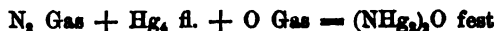
physiol. Ch. 5. 476) hat gezeigt, daß Ba, K etc. durch atomistischen H nicht reduziert werden. Wenn deshalb Ammoniumamalgam auch Ba, resp. K in ihrem Salzlsgg. zu reduzieren imstande ist, so könnte dieser Ersatz nichts anderes sein, als ein Austausch zwischen dem NH_4 -Radikal des Amalgams und Ba-, resp. K-Ionen der Salzlsg. Vf. hat früher (Journ. Phys. Chem. 8. 212; 9. 13; C. 1904. I. 1510; 1905. I. 797) gezeigt, daß in Form ihrer Amalgame die Alkali-, sowie die Erdalkalimetalle gegenseitig ersetzbar sind. Nach dieser Richtung hin ausgeführte Verss. haben ergeben, daß auch in dieser Beziehung das Ammoniumamalgam ein wahres Analogon des Kaliumamalgams ist.

Die von RICH und TRAVERS (l. c.) ausgeführten kryoskopischen Messungen zeigen nur, daß dem Amalgam die allgemeine Formel NH_4Hg_m zukommt; die Größe von m kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, und es liegt kein Grund vor, zu schließen, daß $m = 0$ ist. Gegen eine solche Annahme spricht das Mißlingen der Verss., die MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 713; C. 1902. I. 296) u. RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2804; C. 1901. II. 906) ausgeführt haben, um freies NH_4 zu erhalten. Im Widerspruch mit der Annahme von RICH u. TRAVERS steht außerdem die vom Vf. früher (Amer. Chem. Journ. 36. 124; C. 1906. II. 1172) ermittelte Tatsache, daß sich K, Na und Li, resp. Ba, Sr und Ca in Hg, auch in sehr verd. Lsgg. in Form von Verb. der allgemeinen Formel MeHg_m , die nur ein Atom des amalgamierten Metalls im Molekül enthalten, auflösen. Aus der Analogie des NH_4 -Amalgams mit diesen Amalgamen ist zu schließen, daß auch das NH_4 -Amalgam eine in Hg gel. Verb. der Formel MeHg_m ist. Die Verb. $(\text{NH}_4)\text{Hg}_m$ ist aber sehr unbeständig; bei 0° zers. sie sich langsam, schneller bei Zimmertemperatur, in H_2 , Ammoniak und Hg. Die Gase werden von der M. zurückgehalten u. verursachen das charakteristische Aufblähen, das nicht eine Eigenschaft der ursprünglichen Verb., sondern ein Phänomen seiner Zers. ist.

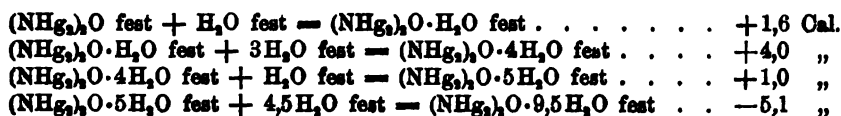
Im Anhang berichtet Vf. über eine Wiederholung der Verss. von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 790; C. 1907. I. 1664). Außer der von MOISSAN mit Hilfe von Platinelektroden elektrolysierten Lsg. von 3 g NH_4J und 0,5 g HgJ_2 in 20 g W., verwandte Vf. auch eine Lsg. von 3,4 g KJ u. 0,3 g HgJ_2 in 20 ccm. Der Vorgang bei der Elektrolyse ist in beiden Fällen der folgende: Beim Stromdurchgang scheidet sich an der Anode Jod, an der Kathode Kalium oder Ammonium ab. Als sekundäre Rk. zers. das freierwerdende Alkalimetall das um die Kathode vorhandene W., resp. das Salz Me_2HgJ_4 , unter Wasserstoffentw., resp. Ausscheidung von Hg. Sobald genügend Hg vorhanden ist, bildet dieses die Kathode, u. Amalgambildung findet statt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen der vom Vf. mit dem Ammoniumamalgam ausgeführten Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2941—47 und Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 844—55. Juni. [Febr.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

ALEXANDER

H. Gaudesdon, *Thermochemische Daten in bezug auf die Ammoniummercuribase und ihre Hydrate*. (Forts. von S. 579.) Kalilauge wirkt, gleichviel in welcher Konzentration, in der Kälte auf die Base nicht ein, zers. sie aber bei 100° vollständig in HgO und NH_3 , wobei sich ersteres in der l. c. beschriebenen, braunen, krystallinischen Form abscheidet. KCN löst die Base rasch im Sinne der Gleichung: $(\text{NH}_4)_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{KCN} = 4\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + 8\text{KOH}$. Die Bildungswärme der wasserfreien Base aus den Elementen:



wurde auf 3 verschiedenen Wegen zu —75,5 Cal. ermittelt. Der Körper ist also ausgesprochen endothermisch. Die Bildungswärmen der Hydrate ergaben sich zu:



Für fl. H_2O erhöhen sich die 3 ersten Werte auf +3,0, 8,2 und 2,4 Cal.

Die B. der Base aus HgO fest und NH_3 gel. entwickelt 14—18 Cal., je nach dem Hydratations- und Kondensationszustand des gebildeten Körpers. Bemerkenswert ist, daß die B. der wasserfreien Base aus HgO fest u. NH_3 gel. 3,6 Cal. entwickelt, während die B. des Hydrats $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus den gleichen Bestandteilen und fl. W. 14,4 Cal. entwickelt. Die Hydratationsenergie ist also bedeutend größer als diejenige, welche der Fixierung von 2 N-Atomen entspricht. Diese Tatsache erklärt die Möglichkeit, den N in der Form von NH_3 zu eliminieren, u. zeigt zugleich den hervorragenden Anteil des W. an der B. der Base. Die bei der B. der Hydrate aus den festen Bestandteilen auftretende geringe Wärmeentw. erklärt die geringe Beständigkeit der Hydrate, kann aber auch event. auf molekulare Kondensationen zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1419 bis 1422. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

Emil Bose, *Beitrag zur Kenntnis des Gleichgewichtes $\text{Ag}(\text{met}) + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$* . Bekanntlich bildet Cu (met) mit Cupro- u. Cuprionen ein Gleichgewicht nach dem Schema: $\text{Cu}(\text{met}) + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$. Da durch frühere Arbeiten auch Silbersub-salze bekannt sind, so liegt es nahe, auch für Ag ein ähnliches Gleichgewicht anzunehmen. Ebenso wie beim Cu müßte sich also Ag (met) in Ag^+ -Lsg. zu einer Ag_2^+ -Lsg. in der Wärme auflösen u. in der Kälte wieder ausfallen. Dieser Nachweis ist dem Vf. tatsächlich gelungen. Durch einen Zirkulationsapp. wird eine konz. Lsg. von AgNO_3 aus einem heißen, durch Dampf geheizten Rohr, in dem es mit granuliertem Ag in Berührung steht, in ein mit W. gekühltes Rohr u. wieder zurückgeführt. Nach mehrwöchentlicher Versuchsdauer bildeten sich in der kalten Röhre zahllose kleine Silberkryställchen, die dem Aussehen nach etwa zwischen den kathodischen Silberniederschlägen aus Nitrat- und Cyanidlsg. stehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 477—78. 28/7. [28/6.*] Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Marcel Guichard, *Über das Kupferjodür*. Alkalijodid, bzw. HJ, reagiert in wässriger Lösung auf Cuprisalze unter Abscheidung eines aus Kupferjodür und Jod bestehenden Nd. Wie Vf. durch direkte Vers. feststellen konnte, verläuft die Rk. auch bei niedriger Temperatur und unter Anschluß von W. in der gleichen Weise. — Nach SOUBEIRAN hält das auf nassem Wege dargestellte Kupferjodür 1 Mol. W. zurück. In Wirklichkeit enthält jedoch das bei niedriger Temperatur oder bei 130° getrocknete Jodür weit weniger W. (etwa 0,2%), als 1 Mol. entsprechen würde; dieses W. entweicht im Vakuum vollständig erst bei 300°. An der Luft oxydiert sich das Jodür bereits unterhalb 200° unter Verlust von Jod. Erhitzt man das wasserfreie Jodür im Vakuum, so färbt es sich immer dunkler gelb, schmilzt gegen 600° unter langsamer Sublimation zu einer braunen Fl., um beim Abkühlen über Gelb schließlich wieder weiß zu werden.

Die Analyse des Kupferjodürs führte Vf. wie folgt aus. Einem ca. 30 g schweren Glasrohr gibt man eine Form, die es ermöglicht, das Rohr an der einen Stelle zu erhitzen und an einer anderen Stelle gleichzeitig auf -60° abzukühlen. In den Teil, welcher erhitzt werden soll, gibt man etwas Jodür, wägt, leitet einen trocknen Luftstrom hindurch und erhitzt, wodurch das Salz in Kupferoxyd u. Jod zerlegt wird. Letzteres sammelt sich in dem abgekühlten Teil der Röhre an. Man

wägt, verjagt das Jod durch Erhitzen und ermittelt das Gewicht des zurückbleibenden Kupferoxyds. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1430—32. [24/6.])

DÜSTERBERG.

Erich Müller, *Über Kupfersuperoxyd und die katalytische Zersetzung von Hypohalogenitlösungen durch Kupfer*. (Cf. MÜLLER u. SPITZER, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 25; C. 1907. I. 619.) Vf. ergänzt u. berichtigt die Angaben MOSERS (S. 674) über die Einw. von Cl_2 u. Br_2 auf Kupferhydroxyd in alkal. Lsg.

Starke Laugen (z. B. 13-n. NaOH) lösen sehr bedeutende Mengen Kupferhydroxyd; sofort nach dem Schütteln tiefblaue Lsg. mit ca. 45 g Cu pro l, nach mehrmonatigem Schütteln aber nur 2,06 g. Leitet man in eine solche durch mehrmonatiges Schütteln hergestellte filtrierte (Neubauertiegel) Lsg. Cl_2 , so wird sie zunächst grünlich, dann rein ledergelb (bei konz. gleichzeitig B. einer gleichgefärbten flockigen Ausscheidung von Superoxyd) unter O_2 -Entw. Nach Unterbrechen der Cl_2 -Zufuhr dauert die Gasentw. fort, der Hypochloritgehalt nimmt ab, und wenn derselbe Null geworden, ist die Lsg. wieder rein blau. Durch wiederholtes Cl_2 -Einleiten kann man diese Farbenänderung beliebig oft hervorrufen. Die Hypochloritlsg. wird schon durch kleine Mengen von Kupferhydroxyd katalytisch zers. Br_2 verhält sich wie Cl_2 , nicht aber Jod, da Cl_2 u. Br_2 zufolge ihres hohen Oxydationspotentials befähigt sind, dieses Superoxyd zu bilden, Jod zufolge seines niederen nicht. Läßt man starke alkal. Hypochlorit- oder Hypobromitlsg. zu etwas trockenem, fein gepulvertem, blauem Kupferhydroxyd unter fließigem Zerquetschen der Masse tropfen, so wird diese zunächst carmoisinrot, dann veilchenblau u. schließlich braunschwarz. Die Erscheinungen sind von der Alkalität der Hypochloritlsg. abhängig; die carmoisinrote Färbung trat in 3-n. NaOH nicht mehr auf.

Die B. des gelben Superoxyds erfolgt auch bei der Einw. von alkal. Cl_2 - oder Br_2 -Lsgg. auf metallisches Kupfer. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 417—22. 31/7. [24/6.] Stuttgart. Institut für Elektrochemie u. techn. Chemie d. Technischen Hochschule.)

GRÖSCHUFF.

B. F. Weinland u. L. Storz, *Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege*. Natriumarsenit reduziert in der Wärme Natriumthiosulfat, ebenso Na-Tetra- und Na-Trithionat zu Sulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1728. 3277; C. 1905. I. 1524; II. 1620.) Die Vff. fanden, daß auch *Kupfersulfid* durch *Natriumarsenit* vollständig zu Sulfür reduziert wird:



Das aus 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit H_2S gefällte CuS wurde mit einer Lsg. von 1,0 g As_2O_3 und 1,5 g NaOH in 20 ccm W. erhit. Dadurch ging, wie die Analyse zeigte, CuS vollständig in Cu_2S über. Auch bei dieser Reduktion bildete sich, wie bei der von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6$ Monosulfoxyarsenat, Na_3AsSO_3 , da die Lsg. beim Erhitzen mit HCl reichlich Schwefel abschied. — Bei mehrtägigem Erhitzen von *Pyrit* u. *Markasit* mit Arsenitlsgg. gab ersterer Spuren, letzterer geringe Mengen von S ab. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 272—74. [17/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

T. B. Wood u. H. O. Jones, *Einige Beobachtungen an komplexen Carbonaten*. Kupfersalze lösen sich leicht in konz. K_2CO_3 -Lsgg. zu tiefblauen Lsgg., aus denen beim Kochen schwarzes Kupferoxydhydrat ausfällt; ein Zusatz von KHCO_3 verhindert diese Zers. Kobalt-, Nickel-, Ferro-, Ferri-, Mangan-, Chrom-, Aluminium-, Uran-, Zink-, Cadmium-, Wismut-, Calcium-, Silber- und Magnesiumsalze verhalten sich ähnlich und geben vielfach beim Stehen der Lsgg. krystallisierte Doppelsalze: von Fe^{+++} -, Al- oder Cr-Salzen wurden keine krystallisierten Prodd. erhalten. Einige dieser Salze sind bereits bekannt (vergl. REYNOLDS, Journ. Chem. Soc. London 73.

263; C. 98. I. 1211). Die Co-, Ni-, Mg-, Mn- und Fe'-Salze haben die allgemeine Zus. $K_2CO_3 \cdot Me''CO_3 \cdot 4H_2O$, sind schön krystallisiert, lösen sich in K_2CO_3 -Lsg. und werden durch W. zers. — REYNOLDS hat bei der Einw. von Kupferacetat auf konz. K_2CO_3 -Lsg. drei krystallisierte Doppelsalze gleichzeitig erhalten, welche durch H_2O -Gehalt und Habitus unterschieden sind. Für zwei derselben, $K_2CO_3 \cdot CuCO_3$, blaue, hexagonale Platten, u. $K_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot H_2O$, hellblaue Nadeln, konnten die Bildungsbedingungen durch Lösungsverss. ermittelt werden, während die Verb. $K_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot 4H_2O$ nicht gefunden werden konnte. GRÖGERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 429; C. 1901. I. 664) Salz ist ein Gemisch wechselnder Zus.

Die Lösungsverss. wurden in der Weise ausgeführt, daß gefälltes basisches Kupfercarbonat und K_2CO_3 lange Zeit bei 25° mit W. geschüttelt wurden; die erhaltenen Lsgg. wurden mit n. Säure titriert und zur Cu-Best. entweder nach dem Neutralisieren mit KJ versetzt oder direkt mit Traubenzucker reduziert. Solange festes K_2CO_3 im Überschuß vorhanden war, wurden ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten; in verdünnteren Lsgg. schwankten aber die Werte beträchtlich, da hier durch Einw. von Kupferhydroxyd auf K_2CO_3 , KOH entsteht, und damit die Rk.-Bedingungen verändert werden. Lsgg. von 90—100 g K_2CO_3 in 100 g W. enthalten nach der Sättigung mit basischem Kupfercarbonat ca. 3,5 g $CuCO_3$ in 100 g W.; aus solchen Lsgg. scheidet sich das Salz $K_2CO_3 \cdot CuCO_3$ ab. Im Gleichgewichtszustand der Lsg. mit den beiden festen Phasen, K_2CO_3 und Doppelsalz, enthält diese 105 g K_2CO_3 und 3,15 g $CuCO_3$. Die Unters. des Gleichgewichtes der Lsg. mit dem Doppelsalz als fester Phase wird durch mehrere störende Einflüsse erschwert; einer von diesen ist die teilweise Existenz des $CuCO_3$ als komplexes Salz. Der Gleichgewichtspunkt der Lsg. mit den beiden festen Phasen, Doppelsalz und $CuCO_3$, konnte nicht bestimmt werden, da letzteres nicht existenzfähig ist und zum Teil hydrolysiert wird. — Zur Darst. des Doppelsalzes $K_2CO_3 \cdot CuCO_3$ schüttelt man eine Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W. mit basischem Kupfercarbonat und einem Gemisch von K_2CO_3 und $KHCO_3$ mehrere Tage lang; hat das verwendete Kupfercarbonat die Zus. $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$, dann gibt die Gleichung:



das Mengenverhältnis der zur Rk. zu bringenden Stoffe an. Das Salz ist in konz. K_2CO_3 -Lsg. auch beim Kochen beständig, wird aber in Ggw. von OH-Ionen leicht zers.; da die Darst. von basischem Salz ausgeht, so ist der Zusatz von $KHCO_3$ erforderlich, um eine beständige Lsg. zu erhalten. Aus dieser Lsg. wird Cu durch Schwefelammonium u. Kaliumferrocyanid gefällt, Jodkalium reagiert nicht, Kaliumcyanid wirkt entfärbend. Aus dem elektrolytischen Verhalten geht hervor, daß das Salz in K_2 und $Cu(CO_3)_2$ dissoziiert; das Anion zerfällt aber teilweise weiter in Cu u. CO_3 . — Das Salz $CuCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot H_2O$ krystallisiert aus einer Lsg., welche durch Sättigen einer Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W. mit GRÖGERSchem Salz bei 25° erhalten wurde.

Fügt man 4 ccm einer gesättigten wss. Kobaltchloridlsg. zu 50 ccm einer Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W., so erhält man beim Schütteln eine intensiv rotviolette Lsg., aus welcher das rote Salz $K_2CO_3 \cdot CoCO_3 \cdot 4H_2O$ auskrystallisiert. Dieses Salz ist den Cu-Verbb. sehr ähnlich, aber viel beständiger; beim Erhitzen der Lsg. wird diese blau, beim Abkühlen wieder rot. In der Lsg. ist sehr wahrscheinlich das rote komplexe Ion $Co(CO_3)_2$ vorhanden, was bemerkenswert ist, da man die blaue Farbe gewisser Co-Salzlsgg. auf die Anwesenheit von $CoCl_4$ -Ionen zurückführt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 171—76. 13/6. [11/3.*] GONVILLE u. CAIUS College und CLARE College.) FRANZ.

Ed. Defacqz, *Verbindungen des Siliciums und Molybdäns. Molybdändisilicid.*

(Vgl. S. 24). Zur Darstellung des Molybdänsillicids, Si_2Mo , erhitzt man ein Gemisch von 90 Tln. 50%ig., Fe-freien Kupfersillicids u. 10 Tln. amorphen Molybdäns 1 Min. u. 40 Sek. durch einen Strom von 800—900 Amp. und 50 Volt, zerkleinert die stahlgraue Schmelze, behandelt sie abwechselnd mit 10%ig. HNO_3 und verd. Natronlauge, kocht die zurückbleibenden Krystalle nacheinander mit verd. Natronlauge, (1 + 1) und konz. HCl , behandelt sie auf dem Wasserbade mit konz. HF u. wäscht sie mit W. Mkr. hellgraue, nadelförmige Oktaeder, D. 6,2, nicht magnetisch. Chlor greift das Sillicid zwischen 350 u. 400° unter Glüherscheinungen an. Durch Erhitzen an der Luft wird der Körper nicht verändert, ebenso wenig durch konz. HF bei Wasserbadtemperatur oder durch sd. konz. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 und gewöhnliches Königswasser. HF -Königswasser löst das Sillicid bei Wasserbadtemperatur leicht auf, schm. Alkalien u. Alkalicarbonate, ebenso schm. Soda-Salpetergemische und Alkalichlorate verwandeln es rasch in ein Gemisch von Silicat und Alkalimolybdat, während schm. KHSO_4 ohne Wrkg. auf das Sillicid ist. — Vergl. HÖNIGSCHEMID Chem.-Ztg. 31. 595. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1424—27. [24/6*.]) DÜSTERBEHN.

André Lancelin, *Über eine Molybdo-Uranverbindung*. Bei der Einw. von Ammoniummolybdat auf Uranylinitrat erhält man ein Uranylmolybdat von der Zus. $\text{MoO}_4 \cdot \text{UO}_2$. Im Dunkeln aufbewahrt, bildet die Verb. ein weißes, amorphes Pulver, unl. in W., A., Holzgeist, Eg., Chlf., Bzl., Toluol u. Ä. Durch A., Holzgeist und Eg. wird die Verb. zu grünem Uranomolybdat reduziert, durch längeres Kochen mit NH_3 , Kali- oder Natronlauge zunächst ziegelrot gefärbt, weiterhin in ein grünes Oxyd verwandelt. In HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, etc. ist die Verb. ll. mit grünlichgelber Fluorescenz. Beim Belichten verändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Uranylmolybdates. Nach 30stündiger Belichtung ist das Pulver goldgelb u. in HNO_3 unl. geworden; durch die letztere S. wird die Verb. nunmehr nur noch weiß gefärbt und durch A. nicht mehr reduziert. Das Uranylmolybdat ist radioaktiv, u. zwar ist seine Radioaktivität derjenigen des Bariumbromids gleich, derjenigen des Uranylinitrats aber weit überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1434—35. [24/6*.] ; Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 404—10. Juli.) DÜSTERBEHN.

F. Duclouez, *Untersuchung über die Kobalt-Zinn-Legierungen*. (Vgl. E. VIGOUROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 639. 712; C. 1907. I. 1664). Die aus reinem Co und Sn durch Erhitzen im SCHLÖESING'schen Ofen im H-Strom gewonnenen Schmelzen zeigten je nach ihrem Sn-Gehalt ein völlig verschiedenes Aussehen. Die Legierungen mit mehr als 85% Sn näherten sich in ihren Eigenschaften dem letzteren Metall und ließen sich schneiden, während die Legierungen mit weniger als 85% Sn hart u. brüchig waren. Dargestellt wurden Legierungen mit 80,89, 89,23 und 92,91% Sn; alle 3 Legierungen waren nicht magnetisch und lösten sich in HCl u. H_2SO_4 völlig auf. Aus jeder dieser Legierungen ließ sich durch Einw. von sd. 25%ig. HNO_3 , Abschlämmen der gebildeten Metazinnsäure und Behandeln des Rückstandes mit schm. KOH die Verb. CoSn abscheiden. Sn und Co vereinigen sich also im Verhältnis von 2 Gewichtsteilen Sn zu einem Gewichtsteil Co u. zwar erfolgt die Vereinigung unter starker, bis zur lebhaften Rotglut gehendem Wärmeentwicklung.

Die Verb. CoSn bildet ein dunkelgraues, nicht magnetisches Krystallpulver, D. 8,950, ber. 7,675. Chlor greift den Körper bei Rotglut an, O reagiert mit ihm bei der gleichen Temperatur unter Glüherscheinungen, S ohne solche. HCl u. H_2SO_4 lösen die Verb. völlig; durch verd. HNO_3 wird dieselbe selbst in der Siedehitze nicht, durch konz. h. HNO_3 nur langsam angegriffen. Schmelzende Alkalien und

Alkalicarbonat wirken nur langsam ein, schm. Alkalinitrate und -chlorate oxydieren den Körper nur schwierig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1432—34. [24/6*.])

DÜSTERBEHN.

Fr. Doerinckel, Über einige Platinlegierungen. Zur thermischen Analyse nach TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) schmolz Vf. in Gesamtmengen von 30 g chemisch reines Pt mit reinem Sn, resp. Pb, Cu, sowie technisch reinstes (Ir-haltig) Pt mit chemisch reinem Ag, bzw. Feingold unter (mit Ausnahme bei Pt-Au) N_2 in schwer schmelzbarem Porzellan im elektrischen Kohlerohröfen zusammen. Die Temperaturen wurden auf die FF. von Sn, Pb, Sb, Ag, Au nach HOLBORN u. DAY, den F. des Pd nach NERNST u. v. WARTENBERG (Verh. der Dtsch. Phys. Ges. 1906. 48), gelegentlich auch auf den F. des Ni nach RUEE (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 225; C. 1907. I. 87) bezogen. Zur Best. der Intervalle bei Mischkrystallen (cf. LEVIN und TAMMANN Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 136; C. 1905. II. 1316) leisteten besonders die Erhitzungskurven gute Dienste, weil sich bei ihnen Beginn u. Ende des Schmelzens meist schärfer markierten, als Beginn u. Ende der Krystallisation bei den Abkühlungskurven.

Platin-Kupferlegierungen. Pt u. Cu bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die mkr. Struktur (gestzt mit HNO_3 oder Königswasser) erscheint zunächst inhomogen; durch längeres (2 Stunden) Erhitzen unter Wasserglas bei 1100° stellte sich die Homogenität ein, ein Beweis, daß diese Metalle auch im festen Zustand eine bedeutende Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Die Cu-Farbe verschwindet bei steigendem Pt-Gehalt rasch (schon bei 40% Pt rein weiß). Bis zu 50% Pt wirkt HNO_3 noch als Ätzmittel. Die Legierungen sind weich und nur wenig härter als die Komponenten, aber außerordentlich zäh; Härte 3—4.

Platin-Silberlegierungen. Von THOMPSON u. MÜLLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1115; C. 1906. II. 1217) ist zur Erklärung der Tatsache, daß Pt, wenn es mit Ag legiert ist, in HNO_3 l. ist, die Annahme gemacht worden, daß eine Pt-Ag-Verb. existiert. Nach Vf. bilden Ag u. Pt Mischkrystalle, mit einer Lücke, die sich von 48% Pt wahrscheinlich bis sehr nahe zum reinen Pt erstreckt. Wegen der hohen Schmelztemperaturen konnten die Abkühlungskurven nur von Legierungen bis 80% Pt aufgenommen werden. Das Endglied der Ag-reichen Mischkrystallreihe entspricht nahezu der Formel $PtAg_{(47,5\%)}$, doch ist es vorläufig nicht möglich, zu entscheiden, ob dieses als chemische Verb. anzusehen ist oder nicht; beim Erhitzen sersetzt es sich bei 1180° in Pt (oder einem sehr Pt-reichen Krystall) und eine Schmelze von der Zus. ca. 32% Pt. Die Schliffflächen wurden mit steigendem Pt-Gehalt von verd. (20% iger) HNO_3 schwerer angegriffen; über 50% Pt hinaus diente konz. HNO_3 zum Ätzen. Vf. beobachtete, daß ein Schliff mit 60% Pt, der nach rascher Abkühlung leicht von konz. HNO_3 angegriffen wurde, nach 6stündigem Erhitzen auf 1180° viel widerstandsfähiger geworden war und selbst nach 20 Minuten langem Kochen mit konz. HNO_3 keinerlei Struktur zeigte. Legierungen von 10—30% Pt sind kaum härter als ihre Komponenten; von 40% Pt an steigt die Härte langsam an und übertrifft bei 70% Pt die Kalkspathärte um ein geringes.

Platin-Goldlegierungen. Pt bildet mit Au sicher bis zu 60% Pt (wegen der hohen FF. konnte die Unters. nur bis zu 60% geführt werden), höchst wahrscheinlich aber für alle Konzentrationen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Das Schmelzintervall ist ziemlich breit (20% Pt 1299—1109°; 40% 1503—1203; 60% 1579—1285°). Die von ERHARD u. SCHERTEL (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1879. 17; LANDOLT, BÖRNSTEIN u. MEYERHOFFER, Tabellen S. 303) gefundenen FF. liegen stets innerhalb des vom Vf. beobachteten Schmelzintervalles und stellen in den meisten Fällen fast genau das Mittel desselben dar. Die Härte

der Legierungen ist bei 10%, Pt der des Au ziemlich nahe, bei 20 u. 30%, Pt der des Pt etwa gleich, bei höherem Pt-Gehalt noch größer (bei 50%, Pt etwa Kalkspathärte). Die Au-Farbe verschwindet mit zunehmendem Pt-Gehalt ziemlich rasch; bei 30%, Pt nur noch schwach hellgelber Schein). Bei geringem Pt-Gehalt werden die Legierungen bereits in der Kälte von KCN-Lsg. stark angegriffen; bei 60%, mußte längere Zeit im Ätzmittel gekocht werden. Gegen k. Königswasser sind die Legierungen sehr beständig.

Platin-Zinnlegierungen. Pt u. Sn bilden 4 Verbb., Pt_3Sn (zers. sich bei ca. 1364° unter Abscheidung von Pt), $PtSn$ (schm. unzers. bei 1281°; krystallisiert eutektisch mit Pt_3Sn bei 1079°), Pt_2Sn_3 (zers. sich bei 846° unter B. von $PtSn$ und zeigt bei 738° unter Dilatation eine auch thermisch erkennbare polymorphe Umwandlung) und Pt_3Sn_2 (lange Nadeln; zers. sich bei 537° unter Abscheidung von Pt_2Sn_3). Die Formel der beiden letzteren Verbb. ist infolge der Umhüllungen, die sich beim Abkühlen bei der Rk. zwischen Krystall und Schmelze bilden, nicht vollkommen sicher bestimmt. Das Eutektikum von Sn und Sn_2Pt , liegt wahrscheinlich sehr nahe beim F. des Sn. Die Härte der Legierung unterscheidet sich bis zu 30%, Pt kaum von ihren Komponenten, steigt dann ziemlich rasch an (bei 40%, Kalkspathärte, bei 60%, > Flußspathärte, bei 80 u. 90%, etwas > Apatithärte). Durch den Druck des Schraubstockes zerspringen sie (unter 40%, Pt nach vorheriger Deformation). Verd. Mineralsäuren greifen diese Legierungen bis 30%, Pt leicht, bei 40%, bereits sehr langsam, Königswasser noch bis zu 80%, leicht an; 90%, ige wurden auch als Anode bei HCl-Elektrolyse nur langsam angegriffen.

Platin-Bleilegierungen. Pt und Pb bilden drei Verbb., deren keine unzers. schmelzbar ist; nur für eine konnte die Formel, $PtPb$, festgestellt werden. Die Pb-reichste Verb. (mit weniger als 40%, Pt) krystallisiert bei 290° eutektisch mit Pb u. zers. sich bei 360° unter Abscheidung von $PtPb$; letztere zerfällt bei 787° in Schmelze u. eine Pt-reichere Verb., die ihrerseits bei etwa 908–918° in Pt oder einem Pt-reichen Mischkrystall u. Schmelze zerfällt. Die Struktur der Pb-reichen Legierungen tritt mkr. nicht deutlich hervor, da diese sehr weich u. infolgedessen nicht politurfähig ist. Die Legierungen sind, besonders bei höherem Pt-Gehalt, bedeutend härter als ihre Komponenten, ohne Apatithärte zu erreichen; bis 30%, Pt (Kalkspathärte) nimmt die Härte nur langsam zu, schneller bis 45%, (Flußspathärte). Legierungen mit etwa 2,5%, Pt wurden durch den Schraubstock wie Pb zusammengepreßt; Pt-reichere zerspringen dabei mehr oder weniger leicht. Legierungen mit 5–30%, Pt sind im Bruch grobkrystallinisch und grau, laufen aber an der Luft sehr rasch an, so daß sie nach 5 Minuten dunkelvioletts erscheinen u. nach längerer Zeit mit einer schwarzen, ziemlich dicken Haut übersogen sind; mit 40–50%, Pt sind sie rötlich krystallinisch u. laufen an der Luft noch an. Durch HNO_3 werden alle Legierungen (bis 50%, ziemlich rasch) angegriffen.

Die Pt-Pb- u. die Pt-Sn-Verbb. bestätigen die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; C. 1906. I. 1475) aufgestellten Regeln. Ebenso entspricht das Verhalten von Cu, Ag u. Au vollkommen den Forderungen derselben, indem sie sowohl mit Pt, als auch mit Pd Mischkrystalle bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 333–68. 31/7. [4/5.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch. d. Univ.) GROSCHUFF.

W. Guertler, Über den elektrischen Leitungswiderstand metallischer Mischkrystalle. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 441–45. 19/7. [10/5.*] Vertr. Hauptvers. Deutsche Bunsen-Ges. Hamburg. — C. 1907. II. 383.) SACKUR.

Organische Chemie.

E. H. Archibald, *Das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkohole in flüssigem Bromwasserstoff*. STEELE, MCINTOSH u. ARCHIBALD haben gezeigt, daß die Legg. vieler Stoffe in den flüssigen Halogenwasserstoffen den elektrischen Strom leiten (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 129; C. 1906. I. 1597). Es hatte sich ergeben, daß in allen Fällen das molekulare Leitvermögen mit steigender Verdünnung abnimmt. Zur näheren Unters. dieses Phänomens wurden die Legg. der Alkohole in fl. HBr eingehend nach der KOHLRAUSCH'schen Methode untersucht; die Elektroden hatten eine große Oberfläche und einen geringen Abstand. Auf die Reinheit der verwendeten Substanzen wurde sorgfältig geachtet. Die Elektrodengefäße wurden zuerst mit dem Lösungsmittel gefüllt und dann abgewogene Mengen des Alkohols hinzugegeben. Schließlich wurden die konzentrierten Legg. in einem Gefäß mit kleineren Elektroden gemessen. Die Unters. erstreckte sich auf die folgenden Stoffe: *Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propyl-, Amyl-, Allylalkohol, Phenol, m-, p-, o-Kresol, Thymol, Carvacrol, α-, β-Naphthol, Resorcin*. Die Temperaturkoeffizienten sind in den meisten Fällen positiv, und zwar etwas größer als bei den Legg. von Salzen in W., in einigen Fällen jedoch negativ. Wahrscheinlich nimmt der Zerfall der Verb. von Lösungsmittel und Alkohol, dessen Ionisation die Leitfähigkeit bedingt, mit steigender Temperatur zu — die Auflösung erfolgt in Übereinstimmung hiermit unter starker Wärmeentwicklung —, so daß die Konzentration der Ionen mit steigender Temperatur abnehmen muß, und der Einfluß der vergrößerten Beweglichkeit überkompensiert werden kann. Bei konstanter Temperatur nimmt das molekulare Leitvermögen bei allen Alkoholen mit steigender Konzentration beträchtlich zu.

Die Alkohole der aliphatischen Reihe haben im allgemeinen ein kleineres Leitvermögen als die der aromatischen. In der ersteren nimmt das Leitvermögen mit wachsender Kohlenstoffanzahl im Molekül ab, in der letzteren dagegen zu. Meta-Verbb. haben ein höheres Leitvermögen als die entsprechenden Ortho- und Para-Verbb.

Bezeichnet man das spez. Leitvermögen mit κ , die Verdünnung mit ν und mit n die Anzahl Molekeln des Lösungsmittels, die mit je einer Molekel des Alkohols eine Molekel Verb. ergeben, so erhält man bei geeigneter Auswahl von n für jeden Alkohol Werte, die denselben Gang mit der Verdünnung zeigen, wie die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten. Für die aromatischen Alkohole ist $n = 2$, für die aliphatischen scheint n mit der Konzentration sich von 2 zu 0 zu ändern. Es ist auffällig, daß Resorcin in HBr gut leitet, während Hydrochinon u. Brenskatechin nicht leiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 665–83. Mai. Chem. Lab. Syracuse Univ. Syracuse. V. Y.) SACKUR.

Louis Henry, *Über die Hydratation der Äthylenoxyde durch Schwefelsäure*.

Sämtliche Äthylenoxyde der allgemeinen Formel $\text{>C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}<$ gehen wie das Epichlorhydrin unter dem Einfluß von verd. H_2SO_4 in die entsprechenden Äthylen-glykole $\text{>COH}\cdot\text{COH}<$ über. Zur Darst. der Äthylenoxyde unterwirft man die Monochloracetone $\text{—CO}\cdot\text{CCl—}$ u. die Monochlorfettsäureester $\text{—CHCl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ der GRIGNARD'schen Rk. u. behandelt die resultierenden Äthylenchlorhydrine $\text{>COH}\cdot\text{CCl}<$ mit Ätzalkalien. Erhalten wurden folgende Glykole: 1. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp. 177–178°. — 2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, F. 46°, Kp.₇₆₀. 200–202°. — 3. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₇₆₀. 190°. — 4. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$, Kp. 177–178°. — 5. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Kp. 184–185°. — Die B. des *Isobutylenglykols*, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,

vollzieht sich in lebhafter Rk., wenn man zu einem Gemisch von 10 g Isobutylendioxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, und 30 g W. einen Tropfen 10%ig. H_2SO_4 hinzusetzt. Die kohlenstoffreicheren Äthylenoxyde erhitzen sich bei der Einw. der H_2SO_4 weniger stark. — Die „unterbrochenen“ Äthylenoxyde, wie $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ etc. entstehen durch Einw. von wss. H_2SO_4 auf die entsprechenden Glykole, sind also gegen H_2SO_4 beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1404–6. [24/6*.] DÜSTER.

J. Marcusson, *Zur Theorie der Verseifung*. Vf. weist die verschiedenen Einwände, die LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4095; C. 1907. I. 330) gegen seine Arbeitsweise (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3486; C. 1906. II. 1813) erhoben hat, als irrig und auf falschen Voraussetzungen beruhend, zurück und zeigt durch neue Verss., daß sich in partiell verseiften Fetten keine Di- und Monoglyceride finden. Er legt zunächst dar, daß trotz des Unterschiedes zwischen seiner Arbeitsweise und derjenigen von LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 89; C. 1900. I. 402) die von ihm (Vf.) gewählte genau so günstig, zum Teil noch günstiger für eine Bildung von Di- und Monoglyceriden war, wie die von LEWKOWITSCH. Ferner weist er zahlenmäßig nach, daß LEWKOWITSCH speziell denjenigen seiner (des Vfs.) Verss. in falscher Weise ausgelegt hat, in welchem Vf. die Erhöhung der Acetylsahl eines Fettes, welches er, partiell verseift, drei Wochen in offener Schale hatte stehen lassen, auf gewisse Veränderungen (Oxydation) der Fettsäuren, statt auf Ggw. von Di- u. Monoglyceriden zurückgeführt hat.

Vf. hat nun nochmals Verss. mit *Cottonöl*, und zwar genau entsprechend den Angaben von LEWKOWITSCH angestellt, aus denen genau wie bei dessen Verss. hervorgeht, daß die Acetylsahlen des partiell verseiften Öles sickzackförmig auf- u. absteigen. Da nun aber die Acetylsahlen der aus den partiell verseiften Proben abgeschiedenen Gesamtfettsäuren ebenfalls stark schwanken, so ist klar, daß die grundlegenden Annahmen LEWKOWITSCHS: 1. daß bei quadrimolekularer Verseifung in allen Stadien der Verseifung gleiche Acetylsahlen gefunden werden müssen, 2. daß sickzackförmiges Auf- und Absteigen der Acetylsahlen partiell verseifter Fette Ggw. von Mono- oder Diglyceriden beweist, unrichtig sind.

Bisweilen liegen, wie auch seinerzeit bei LEWKOWITSCHS Verss., die Acetylsahlen des partiell verseiften Öles und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren erheblich niedriger als diejenigen des ursprünglichen Öles und seiner Fettsäuren. Hierdurch findet die Annahme BALBIANOS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1571; C. 1903. II. 225. 402), daß unter Umständen eine Anreicherung oxyfettsäurehaltiger Glyceride und damit Erhöhung der Acetylsahl eintreten kann, eine wesentliche Stütze.

Wenn nun auch obige Voraussetzungen irrig sind, so ist eine Ggw. von Di- u. Monoglyceriden schon deshalb gänzlich ausgeschlossen, weil die Acetylsahl der Fettsäuren aus den partiell verseiften Proben ebenso hoch liegt, wie diejenigen der Öle, aus denen sie abgeschieden sind, u. auch der sickzackförmige Verlauf der gleiche ist. Wo aber (in zwei Fällen) die Acetylsahl des partiell verseiften Öles bedeutend höher ist als die der Fettsäuren, da liegt eine Anreicherung von Glyceriden löslicher Fettsäuren vor, welche letztere bei der Acetylsahlbest. der Öle als Essigsäure mit in Rechnung gezogen werden. Addiert man deren Sättigungszahlen zu den Acetylsahlen der Fettsäuren hinzu, so ergeben sich nur minimale Differenzen, die nicht auf Mono- oder Diglyceride hindeuten u. noch näher aufgeklärt werden müssen. So enthält z. B. *Cottonöl* geringe Mengen eines aldehydartigen Körpers, der die BECCHISCHE Rk. gibt. Aldehyde aber geben mit Essigsäureanhydrid Acetale, was bei Beurteilung der Acetylsahlen zu beachten ist.

Auffällig ist, daß bei denjenigen Verseifungsstadien, welche die höchsten Acetyl-

zahlen ergaben, die Sättigungszahl der löslichen SS. ganz besonders groß, die der unlöslichen SS. (Hehnerszahlen) also entsprechend niedrig lagen. Nach LEWKOWITSCH sollen beide Zahlen gleichmäßig auf Di- u. Monoglyceride hinweisen, doch ließe sich die Tatsache auch leicht durch Anreicherung wasserlöslicher SS. erklären. Da aber LEWKOWITSCH zur Best. der Hehnerszahlen nicht die partiell verseiften Fette unmittelbar, sondern die acetylierten Fette verwandt hat, so bestätigt eine niedrige Hehnerszahl nur das Ergebnis der Acetylzahlbest. insofern als sie den Eintritt von Acetylgruppen in das Molekül anzeigt, beweist aber nicht die Ggw. von Di- u. Monoglyceriden.

Endlich geht aus den seinerzeit von LEWKOWITSCH erhaltenen Zahlen bei genauer Nachprüfung hervor, daß so weitgehende Beziehungen, wie sie LEWKOWITSCH annimmt, zwischen seinen Hehner- u. Acetylzahlen in vielen Fällen gar nicht bestehen, ja bisweilen die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als nach seiner Anschauung anzunehmen wäre. An der Unstimmigkeit einiger Zahlen zeigt sich auch, daß der Reaktionsverlauf viel komplizierter war, als LEWKOWITSCH annahm, zumal nach seinen eigenen früheren Unterss. sich beim Kochen oxyfettsäurehaltiger Öle mit Essigsäureanhydrid merkliche Mengen von Anhydriden bilden, die gegen W. sehr beständig sind, beim Verseifen aber hydratisiert werden und so zu Rechenfehlern Anlaß geben.

Zum Schluß warnt Vf. davor, zu so weitgehenden Schlüssen, wie sie LEWKOWITSCH aus seinen Verss. gezogen hat, Gemische einer Anzahl verschiedener, zum Teil unbekannter Stoffe zu benutzen, wie sie in den natürlichen Fetten vorliegen, statt Individuen wie Triestearin, Tribenzoin etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2905 bis 2915. 22/6. [23/5.] Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt.) HAHN.

B. Lucius, Über die Darstellung quartärer Ammoniumbasen mittels Alkali aus Additionsprodukten tertiärer Amine mit Alkylendibromiden. (Mitgeteilt von H. Thoma.) Bei der Behandlung der bromwasserstoffsäuren Salze halogensubstituierter quarternären Basen mit alkoh. KOH wird das an N gebundene Bromatom durch OH ersetzt (vgl. WALKER und JOHNSTON, Journ. Chem. Soc. London 87. 955; C. 1905. II. 669), während gleichzeitig das Halogenatom des Alkyls als Halogenwasserstoff abgespalten wird. Die Chloride der dabei entstehenden Basen sind stark hygroskopisch, die Platindoppelsalze krystallisieren ohne Krystallwasser. — *Platindoppelsalz des Trimethylbromäthylammoniumchlorids*, $[C_2H_5BrN(CH_3)_3]PtCl_6 = (C_2H_5)_3NBrPtCl_6$, aus dem Bromid durch Digerieren mit überschüssigem AgCl u. Zugabe von Platinchloridlg. Orangegelbe Oktaeder aus HCl-haltigem W., F. 248—249° unter Zers., swl. in k. W. — *Trimethylvinylammoniumplatinchlorid (Neurinplatinchlorid)*, $[C_2H_5 \cdot N(CH_3)_3]PtCl_6 = (C_2H_5)_3N_3PtCl_6$, 2,5 g Trimethylbromäthylammoniumbromid werden in 15 ccm A. gel. und mit 1,25 g KOH in 15 ccm A. 1 Stde. im Wasserbad erwärmt. Das nach Trimethylamin riechende Reaktionsprod. wird mit HCl schwach angesäuert, von dem abgeschiedenen Kaliumsalz abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der hinterbleibende, stark hygroskopische Krystallbrei wird in HCl-haltigem W. gel. u. mit Platinchlorid versetzt. Orangefarbene, wohl ausgebildete Oktaeder, F. 213° (Zers.); all. in W. — *Trimethylacäthylammoniumplatinchlorid (Cholinplatinchlorid)*, $[C_2H_5(OH) \cdot N(CH_3)_3]PtCl_6 = (C_2H_5)_3ON_3PtCl_6$. Die freie Base entsteht neben der vorigen beim einstündigen Erhitzen im Rohr auf 120° unter sonst gleichen Bedingungen. Das Platinsalz scheidet sich aus der Mutterlauge in rubinroten, all. Nadeln ab. F. 234—235° unter Zers. — *Platindoppelsalz des Hexamethyltrimethylendiammoniumchlorids*, $C_2H_5[N(CH_3)_3]PtCl_6 = C_2H_5N_3PtCl_6$, aus dem entsprechenden Bromid (ROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1351) mit AgCl und PtCl₆ wie oben. Orangerote Blättchen aus h., HCl-haltigem W., F. 274—275° (Zers.), wl. in k. W. Bei der Einw. von alkoh. KOH auf das Hexamethyltrimethylendi-

ammoniumbromid entsteht die freie Base, die mit HCl und Platinchlorid ebenfalls obiges Salz liefert. — *Trimethyl-γ-brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NBr}_2$, wird aus der Mutterlauge der Darst. von Hexamethyltrimethyldiammoniumbromid durch vorsichtigen Zusatz von Ä. ausgefällt. Weiße Krystalldrusen, F. 208°, ll. in W. und A. — *Platindoppelsals*, $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, aus dem Bromid mit AgCl und dann PtCl_4 . Orangerote, rhombische Tafeln und Nadeln aus h., HCl-haltigem W., F. 258–259° unter Zers., wl. in k. W. — *Trimethylallylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_6$, durch einstündiges Erwärmen von 1,5 g Trimethyl-γ-brompropylammoniumbromid mit 0,75 g KOH und 15 ccm A. im Wasserbade. Weitere Behandlung wie bei der analogen Vinylverb. Orangerote, in W. ll. Oktaeder, F. 215–216° unter Zers.

Hexäthyltrimethyldiammoniumbromid, $\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} = \text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Br}_2$, 7,5 g Triäthylamin, 15 g Äthylbromid und 10 ccm absol. A. werden in einer Druckflasche 6 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Die nach dem Erkalten reichlich abgeschiedenen Krystallnadeln werden aus absol. A. umkrystallisiert. Derbe Prismen, F. 245–246°, wl. in k. A., ll. in W. — *Platindoppelsals*, $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\cdot\text{PtCl}_6$, beim Behandeln des Bromids mit AgCl und dann PtCl_4 . Mit alkoh. KOH entsteht aus dem Bromid die freie Base, die mit HCl und PtCl_4 dasselbe Salz liefert. — *Triäthylbromäthylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{19}\text{NBr}_2$, aus der Mutterlauge des Hexäthyltrimethyldiammoniumbromids durch allmählichen Zusatz von Ä. Kleine, weiße Nadelchen, F. 241–242°, ll. in W. und A. — *Platindoppelsals*, $(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, aus dem Bromid mit AgCl und dann PtCl_4 . Orangegelbe, säulenförmige Krystalle, F. 237–238° unter Zers., wl. in W. — *Triäthylvinylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Darst. genau wie oben beim Trimethylallylammoniumplatinchlorid angegeben. Orangerote Oktaeder und tafelförmige Rhomboeder aus W., F. 208° (Zers.), zll. in W.

Hexäthyltrimethyldiammoniumbromid, $\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} = \text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Br}_2$, aus 7 g Triäthylamin, 15 g Trimethylenbromid und 10 ccm absol. A. beim 6-stdg. Erwärmen in einer Druckflasche auf 80–90°. Prismatische Krystalle aus A., F. 245°. — *Platindoppelsals*, $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{PtCl}_6$, aus dem Bromid mit AgCl u. PtCl_4 oder mit alkoh. KOH, HCl und PtCl_4 . Orangefarbene Nadeln aus W. F. 220° unter Zers., ll. in W. — *Triäthyl-γ-brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} = \text{C}_8\text{H}_{19}\text{NBr}_2$, aus der Mutterlauge obigen Bromids mit Ä. Weiße Kryställchen, ll. in A., F. 227–228°. — *Platindoppelsals*, $(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$. Orangefarbene Krystallblättchen, F. 247–249° unter Zers., wl. in k. W. — *Triäthylallylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N})_2\text{PtCl}_6$, Darst. genau wie oben beim Trimethylallylammoniumplatinchlorid angegeben. Orangerote Oktaeder, F. 213° unter Zers., ll. in W.

Tribenzylbromäthylammoniumbromid, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br} = \text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NBr}_2$. Eine Lsg. von 5 g Tribenzylamin, 5 g Äthylbromid, 7,5 ccm absol. A. u. 7,5 ccm Ä. werden 18 Stdn. im Rohr auf ca. 150° erhitzt, dann eingedampft u. der Rückstand aus absol. A. umkrystallisiert. Weiße Nadelchen, F. 263°; wl. in k. A. und k. W. — *Platindoppelsals*, $(\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, orangegelbe Nadeln, F. 226–227° (Zers.); wl. in k. W. — *Tribenzylvinylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben beim Trimethylallylammoniumsals angegeben. Orangerote, nadelförmige Krystalle, F. 216° (Zers.). — *Tribenzyl-γ-brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{Br} = \text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NBr}_2$. Eine Lsg. von 5 g Tribenzylamin, 6 g Trimethylenbromid, 7,5 ccm absol. A. u. 7,5 ccm Ä. wird 24 Stdn. im Rohr auf ca. 130° erhitzt, nachher zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absol. A. umkrystallisiert. Weiße Nadeln, F. 259–260°. — *Platindoppelsals*, $(\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NBr})_2\text{PtCl}_6$, orangerote Nadeln, F. 230–231° (Zers.). — *Tribenzyl-*

allylammoniumplatinchlorid, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3)_2\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben bei der Trimethylverb. angegeben. Orangerote Nadeln, F. 218—219° (Zers.).

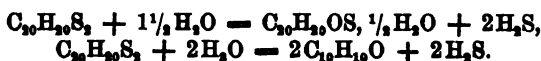
Platindoppelsals des Tropinbromäthylammoniumchlorids, $(\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ONBr})_2\text{PtCl}_6$. Tropinbromäthylammoniumbromid (VAN SON, Arch. der Pharm. 235. 688; C. 98. I. 740) wird durch AgCl in das Chlorid verwandelt und mit Platinchloridlsg. versetzt. Orangefarbene Krystallnadeln, F. 215—216°. — *Tropinvinylammoniumplatinchlorid*, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})]_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON})_2\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben beim Trimethylallylammoniumsals angegeben. Orangerote Täfelchen, F. 214° (Zers.); ll. in W. — *Tropin-γ-brompropylammoniumbromid*, $\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{Br} = \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONBr}_2$. 5 g Tropin, 8 g Trimethylenbromid und 10 ccm A. werden im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Weiße Krystallblättchen aus absol. A., F. ca. 310°, wl. in k. absol. A. — *Platindoppelsals*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONBr})_2\text{PtCl}_6$, orangefarbene Nadelchen, F. 255°. — *Tropinallylammoniumplatinchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PtCl}_6 = (\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON})_2\text{PtCl}_6$. Darst. wie oben. Orangerote Oktaeder aus HCl-haltigem W., F. 253—254°. (Arch. der Pharm. 245. 246—58. 26/6. [6/4.] Berlin. Pharmas. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

V. Cervello und A. Pitini, *Über die Oxydierbarkeit der Fettaldehyde und besonders des Formaldehyds*. Vff. haben zunächst das Verhalten von Formaldehyd bei Ggw. von Extrakten oder Breien tierischer Gewebe untersucht, um festzustellen, ob sich unter diesen Bedingungen *Ameisensäure* bildet. Denn die Vers. von POHL sind nicht beweisend, da dieser die B. von Ameisensäure auf Grund der Rk. von SCALA — Reduktion von HgCl_2 — annimmt, während diese auch mit unverändertem Aldehyd eintritt. Vff. verwandten neutrale, von Ameisensäure freie Formaldehydlegg., aus Trioxymethylen in sd. W. bereitet; die sofort nach dem Tode des Tieres gewonnenen Organextrakte werden in chl.-haltigem W. verd. und mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd bei 38° im Ofen gelassen. Zur Prüfung auf Formaldehyd diente die Rk. von RIMINI (Blaufärbung mit Natriumnitroprussiat, Phenylhydrazin und NaOH). Nach dem Verschwinden der Formaldehydrk. wird nach vorherigem Ansäuern mit H_2SO_4 destilliert. Eine B. von Ameisensäure findet unter diesen Bedingungen nicht statt, vielmehr eine weitergehende Oxydation des Aldehyds, und zwar, weil beim Verdünnen des Organextrakts mit sd. W. der Formaldehyd unverändert bleibt, infolge der Ggw. eines oxydierenden Ferments. Auch unter den von BATTELLI angegebenen Bedingungen wurde, entgegen diesem, keine B. von Ameisensäure beobachtet, vielmehr nur CO_2 , herrührend von der Verbrennung des Formaldehyds. Die Natur des in den tierischen Organen vorhandenen Ferments, das bei Ggw. von H_2O_2 Formaldehyd zu verbrennen vermag, bleibt noch aufzuklären. Wie Formaldehyd, verbrennen auch andere Aldehyde der Fettreihe, wie *Propyl-, Valer- und Isobutylaldehyd*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 577—81. 20/6. [26/2.]) ROTH-Cöthen.

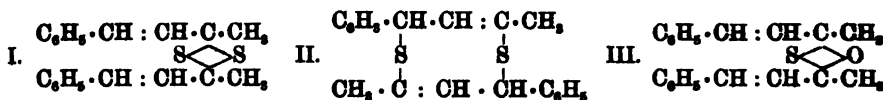
Emil Fromm u. H. Höller, *Über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone*. BAUMANN u. FROMM haben festgestellt, daß H_2S in saurer Lsg. die Aldehyde, bzw. Ketone in Thioaldehyde, bzw. Thioketone, in alkal., besonders ammoniakal. Lsg. beide zuerst in die geschwefelten Verbb. verwandelt und dann zu Disulfiden reduziert. Nach MANCHOT u. KRISCHE (LIEBIGS Ann. 337. 170; C. 1905. I. 233) entstanden aber bei Einw. von Schwefelammonium auf Ketone vielfach Thiopinakone und nicht Disulfide. So soll das ENGLERSche Prod. aus *Acetophenon* u. *Schwefelammonium Diphenyldimethylthiopinakon* vom F. 118° sein. Genau nach MANCHOT und KRISCHE angestellte Verss. ergaben tatsächlich eine Substanz vom F. 119—120°, welche sich aber als ein Gemisch des von BAUMANN u. FROMM dargestellten α, β -Diphenylthiophens mit elementarem Schwefel erwies. Demnach ist

bisher kein einziges *Thiopinakton* nachgewiesen, und dieser Name ist aus der Literatur zu streichen. — Die *Abtrennung der organischen Verb. vom beigemengten S* gelingt schwer; bei in W. u. Alkalien unl. Substanzen sättigt man eine wss. $\text{NH}_4\text{-Lsg.}$ mit H_2S , bringt den durch S verunreinigten Körper hinein, schüttelt wiederholt durch, läßt über Nacht stehen, filtriert u. wäscht mit w. W. aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2978—82. 6/7. [6/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philos. Fakultät.) BLOCH.

Emil Fromm u. H. Höller, *Über Thioderivate der Ketone. V. Mitteilung: Duplobenzalithioacetone, ein Körper mit ungewöhnlichen Additionsfähigkeiten* (IV. Mitteilung: FROMM und ZIERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3599; C. 1907. I. 20). Die Vff. suchten nunmehr ein ungesättigtes Keton, nämlich *Benzalacetone*, in das entsprechende Thiokeeton überzuführen; nach der früher angewendeten Methode: Einw. von H_2S und HCl , entsteht nur ein dunkelgefärbter, nicht krystallisierender Stoff; in alkoh. Lsg. mit Schwefelammonium entsteht jedoch ein krystallisierter, ungesättigter Körper der Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2$, welchen die Vff. *Duplobenzalithioacetone* nennen. Duplobenzalithioacetone wird durch Kochen mit Eg. in zwei Phasen gespalten; zuerst entsteht H_2S und Duplobenzalithiooxyacetone (III.), in der zweiten Phase Benzalacetone, u. letztere Spaltung ist ein Beweis gegen die auch diskutable Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2$, eines Disulfids für den Ausgangskörper:



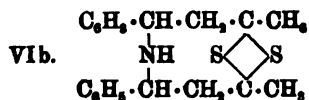
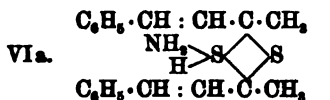
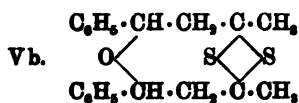
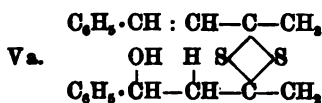
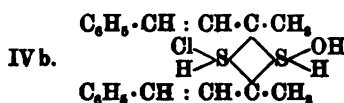
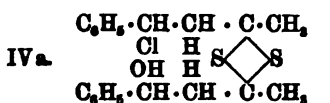
Als Konstitutionsformel für Duplobenzalithioacetone ziehen die Vff. die beiden Formeln I. u. II. in Betracht, von welchen sie I. für die wahrscheinlichere halten.



— Duplobenzalithioacetone zeigt merkwürdige Additionsrkk.; es bildet mit verd. HCl neben Duplobenzalithiooxyacetone ein *Duplobenzalithioacetonehydrathydrochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (IVa oder b), bei Anschluß von Feuchtigkeit ein Duplobenzalithioacetonehydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\cdot\text{HCl}$, desgleichen eine Verb. mit $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$, mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. (mittels verd. HNO_3 , welche hierbei anscheinend durch einen Teil des Thioketons reduziert wird) eine solche mit N_2O_5 . Alle diese Additionsprodd. schmelzen unter starker Zers., sind unl. in den üblichen Lösungsmitteln und beständig gegen k. W., spalten aber bei längerem Kochen mit W. oder verd. A. einen Teil ihrer S. und einen Teil des S ab; durch kochende verd. Alkalien oder Alkalicarbonate werden sie glatt gespalten unter B. eines *Duplobenzalithioacetonehydrats*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Va oder b). Dieses geht durch dauerndes Kochen mit alkoh. Essigsäure in H_2S und Benzalacetone über; in alkoh. Lsg. mit verd. SS. verwandelt es sich in die Säureadditionsprodd. zurück, läßt sich aber nach SCHOTTER-BAUMANN nicht benzoilieren. — Aus den Säureadditionsprodd. entsteht durch kochendes NH_3 ein *Ammoniakadditionsprod. des Duplobenzalithioacetons*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\cdot\text{NH}_3$ (VIa oder b), das sich nicht benzoilieren läßt u. durch SS. in die Säureadditionsprodd. zurückverwandelt wird. Aus dem Hydrat und NH_3 -Gas in alkoh. Lsg. entsteht ein *Ammoniakadditionsprod.*, das 6° höher (148°) schmilzt, als das eben erwähnte, möglicherweise aber mit ihm identisch ist. Als (noch nicht sichergestellte) Formeln für diese Körper nehmen die Vff. die nachstehenden an; die Formel VIa wäre aber bis jetzt noch ohne Analogie.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Duplobenzal-*

thioacetone (I. oder II.); man leitet in die Lag. von Benzalacetone in k. A. erst



trockenes NH_3 -Gas, dann unter Eiskühlung H_2S ein, reinigt die Krystalle durch Waschen mit W. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und kristallisiert aus A. Enthält Krystallalkohol, verwittert an der Luft und verliert den A. beim Trocknen vollständig; F. alkoholfrei $132,5^\circ$; ll. in h. A., Ä., Bzl. u. Chlf.; addiert Br zu einem leicht zersetzlichen Additionsprod. — *Duplobenzalthiooxyacetone*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (III.); Krystalle (aus A.), F. $186,5^\circ$; erleidet beim Erhitzen auf 115° keinen Gewichtsverlust; l. in Ä. — *Duplobenzalthioacetonehydrathydrochlorid* (IV a oder b); Krystalle (aus 50% ig. A.); zers. sich beim Umkrystallisieren teilweise; F. 229° ; unl. in Ä. — *Wasserfreies Duplobenzalthioacetonehydrathydrochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$; entsteht beim Einleiten von trockenem HCl -Gas in die absolut äth. Lag. des Duplobenzalthioacetons; F. 208° ; nimmt sehr leicht H_2O auf unter B. des Hydrathydrochlorids. — *Duplobenzalthioacetonehydrathydrobromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$; dargestellt mittels 10% ig. HBr , F. 230° . — *Duplobenzalthioacetonehydratsulfat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; mit verd. H_2SO_4 , F. 177° . — *Duplobenzalthioacetonenitrit*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2$; F. 197° ; unl. in Ä. — *Duplobenzalthioacetonehydrat* (Va oder b); glänzende Nadeln (aus A.), F. 152° , l. in A. — *Ammoniakadditionsprod. des Duplobenzalthioacetons*. Nadeln oder Spieße (aus A.), F. 142° . — *Benzalacetonephenylhydrason*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$; F. 156° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2982—93. 6/7. [6/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Abteil. der philosoph. Fak.)

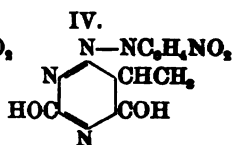
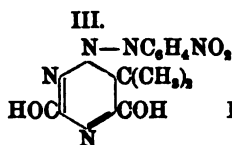
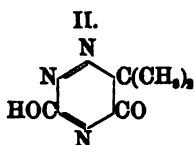
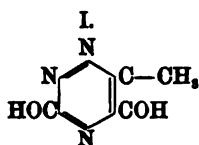
BLOCH.

J. R. Bailey u. Louis Knox, I. *Diasoaminoverbindungen aus Semicarbasinsäuren*. II. *Chemisches Verhalten der Derivate der Carbonamino- α -i-buttersäure*. BAILEY u. dessen Mitarbeiter haben früher gezeigt, daß *Semicarbasinsäure* in ihrem chemischen Verhalten den sekundären Aminen weitgehend gleichen. Das α -Wasserstoffatom wird leicht durch Acylradikale ersetzt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1520; C. 1900. II. 105) und die α -Iminogruppe kondensiert sich mit Senfölen (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1006; C. 1904. II. 1026). In der vorliegenden Abhandlung wird das Verhalten dieser SS. gegen die Säuresalze von Diazoniumverbb., im besonderen gegen m-Nitrophenyldiazoniumchlorid beschrieben. Diazoniumsalze gehen bei Gegenwart von Semicarbasin in aromatische Diasoaminokörper über, in denen sich das Semicarbasinradikal nicht befindet. Zuweilen entstehen auch solche Prodd., wenn Semicarbasinsäurederivate mit Diazoniumsalzen reagieren. Meist ist es aber möglich, aus Semicarbasinsäuren und deren Derivaten Verbb. zu erhalten, bei denen das Diazoniumradikal direkt mit dem α -N-Atom der Semicarbasinoverb. gekuppelt ist. Bei den Hydrazofettsäuren, im besonderen bei Derivaten der Hydrazo-i-buttersäure, gelang es nicht, den in der Semicarbasinreihe erhaltenen Diasoaminoverbb. entsprechende Prodd. zu fassen.

Die Konstitution dieser Substanzen entspricht, wenn man als Beispiel das

Prod. der Einw. von Phenylldiazoniumchlorid auf Semicarbasinopropionsäureester wählt, der Formel $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. Die Formel $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{NHC}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ ist ausgeschlossen, weil auch Semicarbasino-*i*-buttersäurederivate sich mit Diazoniumverbb. kuppeln lassen, und auch Phenylsemicarbasin ein ähnliches Verhalten gegen Diazoniumverbb. zeigt, während Acylderivate der Semicarbasinopropionsäure, bei denen der H des α -N-Atoms ersetzt ist, mit Diazoniumsalzen nicht reagieren.

Die in Frage stehenden Diazoaminoverbb. geben die von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 148) angegebene Resorcinrk. der Diazoaminokörper nicht. Auch in ihrem Verhalten gegen alkoh. KOH weisen sie Verschiedenheiten von anderen Diazoaminoverbb. auf. Wird α -*m*-Nitrophenylendiasocarbasinopropionsäureäthylester mit alkoh. KOH behandelt, so entsteht einerseits ein Oxydationsprod. der Semicarbasinopropionsäure, das 6-Methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin (I.) und andererseits Nitrobenzol, ein Reduktionsprod. des ursprünglichen Diazoniumsalses. Die Erwartung, daß α -Ureido- α -*m*-nitrophenylendiasoamino-*i*-buttersäureäthylester analog mit KOH 5,6-Dihydro-6-dimethyl-3-oxy-5-keto-1,2,4-triazin (II.) geben würde, bestätigte sich nicht. Das Diazoradikal wird in diesem Falle nicht abgespalten, und es entsteht 1,6-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1-*m*-nitrophenylendiaso-1,2,4-triazin (III.). 5,6-Dihydro-6-dimethyl-3-oxy-5-keto-1,2,4-triazin (II.) konnte weder auf diesem, noch auf



anderem Wege erhalten werden. — Carbonamino- α -*i*-buttersäureäthylester, der zu diesem Zwecke dargestellt wurde, ist wie andere Azoverbb. der aliphatischen Reihe (vgl. THIELE u. HEUSER, LIEBIGS ANN. 290. 8) sehr unbeständig und zers. sich bei den Verss. zur Darst. cyclischer Verbb. durch Kondensation mit NaOC_2H_5 . Auch Verss. zur Darst. dieses Triasins durch Oxydation von 1,2-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin mit Bromwasser verliefen negativ.

Experimenteller Teil. I. Diazoaminoverbb. aus Semicarbasinopropionsäuren. Acetaldehydsemicarbasin (vgl. THIELE u. BAILEY, LIEBIGS ANN. 303. 79; C. 98. II. 1261). B. 130 g Hydrazinsulfat u. 55 g Na_2CO_3 rührt man mit 150 ccm W. zu einem dünnen Brei an u. setzt eine Lsg. aus 85 g Kaliumcyanat in 60 ccm W. hinzu. Nach 12-stünd. Stehen wird mit Essigsäure angesäuert, filtriert u. das mit Eisw. gekühlte Filtrat allmählich, unter beständigem Rühren, mit 55 ccm frisch bereitetem Acetaldehyd versetzt. Ausbeute 55%, der Theorie an fast reinem Semicarbasin. — Bei der Darst. von Semicarbasinopropionsäureester (vgl. THIELE und BAILEY, l. c., u. BAILEY u. WESSON, Amer. Chem. Journ. 28. 396; C. 1903. I. 90) ist es unnötig, das Nitril zu reinigen. Für die Darst. des Äthyl- und Propylester löst man das Nitril in der 4-fachen Menge des Alkohols, sättigt, ohne zu kühlen, mit HCl-Gas, neutralisiert nach 12-stünd. Stehen mit Natriumcarbonat, destilliert den Alkohol im Vakuum ab, löst den Rückstand in W. und extrahiert den Ester mit Chlf. Der Methyl ester kann auf die Weise nicht dargestellt werden. — α -Ureido- α -phenylldiasoaminopropionsäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. B. Eine auf 0° abgekühlte Lsg. von 17,5 g Semicarbasinopropionsäureester in 1500 ccm W. versetzt man mit einer in üblicher Weise bereiteten Diazolsg. aus 9,3 g Anilin, 3,6 g HCl 6,9 g Natriumnitrit u. 1250 ccm W. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird die Diazoaminoverb. abfiltriert. Ausbeute 9 g. Farblose Krystallmasse (ans A. + W., F. 125° unter Explosion, l. in A., Essigester, Chlf.; swl. in Ä.; unl. in Bzl., PAe. Wird am Licht schnell gelb. — α -Ureido- α -*m*-nitrophenylendiasoamino-

propionsäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. Analog wie bei der entsprechenden α -Phenyl diazoaminoverb. Gelblichweiße Krystallmasse (aus Essigester), zers. sich bei 146° unter Explosion. L. in A., Essigester, ll. in k. Chlf., unl. in Ä., PAe., W. Wird durch SS., Alkalien, sd. W. leicht zers. Wird eine konz., alkoh. Lag. der Diazoaminoverb. mit der äquimolekularen Menge alkoh. KOH auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die hellgelbe Lag. tiefrot und unter Entw. von N_2 scheidet sich als K-Salz ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6\text{K}$, gelbe Schuppen) *6-Methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin* (I.) aus. Das freie Triazin (vgl. THIELE u. BAILEY, l. c.) schmilzt bei 217° . Dasselbe K-Salz entsteht bei Einw. von KOC_2H_5 auf eine konz., alkoh. Lag. von 1,6-Dihydro-6-methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin. Na-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6\text{Na}$. — Analog wie den Äthylester erhält man α -Ureido- α -m-phenylendiasoaminopropionsäurepropylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_6$, zers. sich unter Explosion bei 149° . — α -Ureido- α -m-nitrophenylendiasoaminopropionitril, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_7$. B. aus Semicarbasinopropionitril, analog wie bei den entsprechenden Estern. Gelblicher Nd., der sich nicht umkrystallisieren läßt. Explodiert bei 133° . — α -Ureido- α -m-nitrophenylendiasoaminopropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6$, wurde aus Semicarbasinopropionsäure analog wie die Ester dargestellt. Explodiert bei 128° . Verhält sich gegen alkoh. KOH ganz anders als die entsprechenden Ester. Es entsteht ein sinnenrotes K-Salz, das frisch bei 165° explodiert. Nach 24-stünd. Stehen wird es weiß und explodiert dann bei 184° . Das weiße Salz besitzt die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6\text{K}$ und gibt mit HCl eine S., die sich wie die Diazoaminopropionsäure verhält, aber nicht vollkommen entsprechende Analysenzahlen gibt.

Dihydromethyldioxytriazin kuppelt sich mit Diazoverb. in ähnlicher Weise wie die Semicarbasinoderivate. Mit m-Phenylendiazoniumchlorid entsteht in fast quantitativer Ausbeute 1-m-Nitrophenylendiaso-1,6-dihydro-6-methyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6$ (IV.). Cremeweißer Nd., der bei 121° explodiert. Ll. in A., Essigester; wl. in Bzl., Ä., W. Bei der Einw. von alkoh. KOH wird die Diazo-gruppe abgespalten und das K-Salz des ursprünglichen Triasins gebildet.

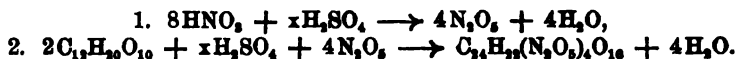
α -Ureido- α -m-phenylendiasoamino-i-buttersäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht wie der Propionsäureester. Cremeweiße Substanz (aus Bzl.), explodiert bei 133° , ll. in A., Essigester. Geht bei der Einw. von alkoh. KOH in 1,6-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1-m-nitrophenylendiaso-1,2,4-triazin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_6$ (III.), über. Wurde auch durch Einw. von m-Nitrophenylendiazoniumchlorid auf 1,6-Dihydro-6-dimethyl-3,5-dioxy-1,2,4-triazin dargestellt. Silberglänzende, schwach citronengelbe Schuppen (aus verd. A.), die bei 130° explodieren. K-Salz, hellrotenrot (aus A.), explodiert bei 166° . — α -Ureido- α -m-nitrophenylendiasoaminobenzol, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht in der üblichen Weise aus Phenylsemicarbasin und m-Phenylendiazoniumchlorid. Dunkelcitronengelbe Substanz, die bei 104° heftig explodiert. — Semicarbasin selbst wirkt auf m-Nitrophenylendiazoniumchlorid reduzierend ein, ohne daß ein Diazoaminokörper gebildet wird. Das gebildete Nitranilin kuppelt sich mit unveränderter Diazoverb. unter B. von m-Dinitrodiazaminobenzol.

Carbonaminoazo-i-buttersäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CON}:\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. durch Oxydation von Carbonaminohydrazo-i-buttersäureester mit wenig überschüssigem Bromwasser. Goldgelbe, glänzende Krystalle (aus W. oder Bzl.), F. 83° ohne Zers., die beim Erhitzen auf 120° unter Gasentw. erfolgt; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer PAe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 881—92. Juni. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.)

ALEXANDER.

Ed. Justin-Mueller, *Theoretische Betrachtungen über die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Cellulose erhaltenen Produkte*. Gegen die Auffassung der Nitrocellulosen als Salpetersäureester sprechen zwei Punkte: Erstens die Ungewiß-

heit, ob die Cellulose wirklich Alkoholcharakter hat, und zweitens die kolloidale Natur der Cellulose und die Tatsache, daß sie je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Mengen Salpetersäure zu binden vermag. Letzteres spricht eher zu Gunsten der Annahme von *Absorptionsverb.* (ZACHARIAS, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 233; C. 1903. II. 267). Vf. stellt sich vor, daß die Einw. von HNO_3 auf Cellulose in 2 Phasen verläuft:



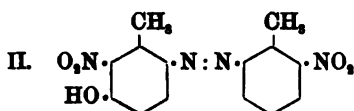
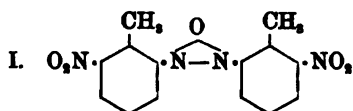
Die H_2SO_4 wirkt also zunächst dehydratisierend auf die HNO_3 , das gebildete N_2O_5 tritt an Stelle von H_2O im Cellulosemolekül zu einer Absorptionsverb. Vf. schlägt vor, den absorbierten Bestandteil in solchen Fällen durch den Endbuchstaben *a* zu kennzeichnen; also z. B. *Nitracellulose*. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 263—65. 30/6.) MEISENHEDER.

L. A. Levy, *Einige neue Platincyane*. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 89. 125; C. 1906. I. 1004) *Guanidinplatincyand*, $(\text{CH}_2\text{N}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, entsteht bei der Umsetzung von Guanidincarbonat mit der berechneten Menge $\text{BaPt}(\text{CN})_4$; beim Eindunsten des Filtrates erhält man weiße Nadeln, unl. in W. — *Nitronplatincyand*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, braungelber Nd. aus essigsaurer Lsg. von Nitron (Diphenyldianilindihydrotiazol) durch $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, graue Blättchen aus A., unl. in W. — *Uranplatincyand* erhält man durch Umsetzung der berechneten Mengen Uranylsulfat u. $\text{BaPt}(\text{CN})_4$. Beim Eindunsten des Filtrates bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt man grünschimmernde, rote Krystalle, beim Eindampfen auf dem Wasserbade gelbe Krystalle, welche beim Abkühlen in die andere Form übergehen; die rotgrüne Form verwandelt sich bei 39° in die gelbe; im trockenen CO_2 -Strom entsteht eine grauschwarze Modifikation, welche beim Erwärmen gelb wird. Der Farbenwechsel hängt wahrscheinlich mit der B. verschiedener Hydrate zusammen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 159—60. 13/6. [11/3.*] CLARE College.) FRANZ.

H. Zelinsky, *Über Cyclononanon und Cyclononan*. Um für das Studium des Nona-methylens u. seiner Derivate genügendes Material zur Verfügung zu haben, hat Vf. von neuem (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 847) größere Mengen *Sebacinsäure* mit überschüssigem, frisch gelöschtem Kalk der trockenen Dest. unterworfen. Das Destillat wurde mit KOH behandelt und mit Wasserdampf destilliert. Was von diesem Prod. bei 14 mm von 87 — 110° überging, fällte man mit Semicarbazid. Das aus dem Semicarbazon mit wss. Oxalsäure regenerierte *Cyclononanon*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, besitzt angenehmen Geruch, der teilweise an Suberon erinnert; $K_{p_{17-18}}$ 95 — 97° ; D_{20}^{25} 0,8665; n_D^{25} 1,4412; Mol.-Refr. 42,68. Der Körper reagiert langsam mit KMnO_4 . — *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Krystalle aus Methylalkohol; F. ca. 105° . — Durch Reduktion mit Na in wss.-äth. Lsg. liefert das Cyclononanon den zugehörigen *Alkohol* vom $K_{p_{15-16}}$ 97 — 105° , der beim Erhitzen mit HJ in das *Jodid* übergeht. Behandelt man die Lsg. desselben in Eg. + HJ unter Kühlung mit Zinkstaub, so ergibt sich das *Cyclononan*, C_9H_{18} , K_p 170 — 172° ; D_{16}^{16} 0,7733; n_D^{16} 1,4328; Mol.-Refr. 42,36. Der KW-stoff reagiert fast gar nicht mit KMnO_4 ; Br wirkt substituierend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3277—79. 20/7. [11/7.] Moskau. Lab. f. Org. u. Anal. Chem.) STELZNER.

K. Brand u. H. Zöllner, *Die partielle Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols auf elektrochemischem Wege*. (2. Mitteilung über die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege.) Anschließend an die elektrochemischen Reduktionsvers. des m-Dinitrobenzols (BRAND,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4006; C. **1906**. I. 230) haben die Vff. das 2,6- u. 2,4-Dinitrotoluol auf analoge Weise reduziert. — Reduktion in alkal. Lsg. Bei der elektrochemischen Reduktion von 2,6-Dinitrotoluol in sd. A. in Ggw. von wss. Na-Acetat und Essigester (Anodenfl. Sodalsg.) wird quantitativ das 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol (I.) erhalten; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 187°. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade geht die Azoxyverb. in das 2,2'-Dinitro-3-oxo-6,6'-asotoluol (II.) über; gelbe Nadeln aus h. A. oder Bzl. + PAe., F. 222°.



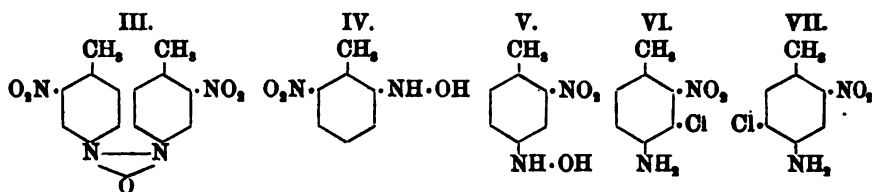
— Na-Salz. Rote Nadeln. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$. Rote Nadeln aus A., F. 161°. — Reduziert man eine Lsg. von 2,4-Dinitrotoluol und Na-Acetat in A., Essigester und W., so erhält man das 2,2'-Dinitro-4,4'-asotoluol (II.), das auch aus 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol und 2-Nitro-4-nitrosotoluol in Ggw. von NaOH entsteht; hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 164°; gibt mit konz. H_2SO_4 Oxyazoverbb., die noch näher untersucht werden sollen. — Da das 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol in Essigester II. ist, so scheidet es sich während des Vers. nicht aus und fällt teilweise der Weiterreduktion anheim. Arbeitet man ohne Essigesterszusatz, mit Ammoniumacetat, bezw. Ammoniumcarbonat (letzteres als Anodenfl.) an Stelle von Na-Acetat, bezw. Soda, so enthält die Kathodenfl. reichliche Menge Nitrotolylhydroxylamin u. Nitrotoluidin neben obigem Azoxykörper.

Reduktion in stark saurer Lsg. (Anodenfl. 20% H_2SO_4). Bei der elektrochemischen Reduktion einer Lsg. von 2,6-Dinitrotoluol u. CuCl_2 in A. u. konz. HCl wird 2-Nitro-6-aminotoluol erhalten. — Das 2,4-Dinitrotoluol gibt unter gleichen Bedingungen das 2-Nitro-4-aminotoluol.

Reduktion in fast neutraler (schwach essigsaurer) Lsg. Die Verss. wurden im wesentlichen nach dem von BRAND angegebenen Verf. ausgeführt. Durch Reduktion einer Lsg. von 2,6-Dinitrotoluol und Na-Acetat in Eg., A. und W. bei 40–50° erhält man das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol (IV.), gelbe Krystalle aus Bzl., F. 115°; II. in A. und Ä., wl. in W., PAe. und k. Bzl.; reduziert FEHLINGSCHE Lsg. und Silbernitrat unter B. von Nitronitrosotoluol; gibt mit NaOH als Hauptprodukt 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol; bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt entsteht Dinitroazotoluol. — Fügt man eine h. Lsg. von Nitrotolylhydroxylamin in h. A. zu einer eiskalten wss. Lsg. von FeCl_3 und Na-Acetat, so erhält man das 2-Nitro-6-nitrosotoluol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$; Nadelchen aus h. Bzl., F. 117°. — Auch Jod führt die Hydroxylaminoverb. in Ggw. von Na-Acetat glatt in die Nitroverb. über. — Mit 60%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, geht das Hydroxylaminderivat in das 2-Nitro-3-oxo-6-aminotoluol, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{OH})(\text{NH}_2)$, über; rotbraune Nadeln aus A., F. 201° (COHEN, MARSHALL, Journ. Chem. Soc. London **85**. 527; C. **1904**. I. 1490; F. 190°). — *Diacylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Nadeln, F. 127–128°. — Beim Behandeln der Hydroxylaminoverb. mit konz. HCl auf dem Wasserbade entsteht neben Dinitroazoxytoluol das 2-Nitro-3-chlor-6-aminotoluol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$; gelbe Nadeln aus Lg., F. 96°. — *Acetylverb.* Nadeln aus h. W., F. 158–160°. — Durch Diasotieren des Nitrochloraminotoluols in konz. H_2SO_4 und Verkoochen der Diazolsg. mit A. erhält man das 2-Nitro-3-chlortoluol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$; Krystallmasse, die bei Handwärme schm. — Bei der Oxydation des Nitrochlortoluols mittels KMO_4 in Ggw. von MgSO_4 (in W.) entsteht die von HÜBNER u. ULRICH beschriebene 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

2,4-Dinitrotoluol liefert bei der Reduktion in fast neutraler Lösung das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol (V.), gelbe Krystalle aus Bzl., F. 99°. — Beim Be-

handeln mit NaSH geht die Hydroxylaminoverb. in das *2-Nitro-4-aminotoluol* (F. 73°) über. — Durch Oxydation mittels Jod oder FeCl₃ in Ggw. von Na-Acetat entsteht aus dem Hydroxylaminderivat das *2-Nitro-4-nitrosotoluol*, C₇H₅O₂N₂; Nadeln aus verd. A., F. 87°. — Erwärmt man das Nitrohydroxylaminotoluol mit konz. HCl auf dem Wasserbade, so erhält man als Hauptprod. das *2-Nitro-3-chlor-4-aminotoluol* (VI.) neben Dinitrosoxytoluol und dem von CLAUß und DAVIDSEN (LIEBIG'S Ann. 265. 344) beschriebenen *2-Nitro-5-chlor-4-aminotoluol* (VII.). — *2-Nitro-3-chlor-*



4-aminotoluol. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 63°. — *Acetylverb.* Nadeln aus h. W., F. 123—124°; gibt beim Entamidieren das *2-Nitro-3-chlortoluol*. In analoger Weise liefert das *2-Nitro-5-chlor-4-aminotoluol* das *2-Nitro-5-chlortoluol* (Krystalle aus Ä., die bei Handwärme schm.), das bei der Oxydation in die *2-Nitro-5-chlorbenzoesäure* übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3324—34. 20/7. [8/7.] Gießen. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Annie Homer, *Die Spaltung von Salzen asymmetrischer Stickstoffverbindungen und schwacher organischer Säuren*. Die optisch-aktiven quaternären Ammoniumverb. müßten besonders für die Spaltung schwacher Racemsauren geeignet sein, da sie auf Grund ihrer starken basischen Eigenschaften viel beständigere Salze bilden, als die gewöhnlich verwendeten Alkaloide. In dieser Richtung warde Veras. mit *Methylphenylbensylisopropylammoniumjodid* (THOMAS, JONES, Journ. Chem. Soc. London 89. 280; C. 1906. I. 1542) unternommen, das zunächst nach dem Freimachen des Hydroxyds mit d-Weinsäure gespalten wurde. Man gibt zur Lsg. der freien Base 1 Mol. d-Weinsäure, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt den Rückstand im Exsiccator über H₂SO₄ krystallisieren. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von A. und PAe. gewinnt man das durch wenig Tartrat verunreinigte *saurer Tartrat*; (CH₃)(C₆H₅)(C₆H₅)(C₆H₅)N·HC₄H₄O₆ + H₂O; [α]_D = +105° (0,1014 g in 13,9 ccm W.); [M]_D = 427,6°; [M]_D für das basische Ion berechnet 403,1°, während der richtige Wert 398° ist. Nach der Umwandlung des sauren Tartrates in das Jodid durch Fällen der wss. Lsg. mit KJ kann an [α]_D des Jodids festgestellt werden, daß die Spaltung nicht vollständig war.

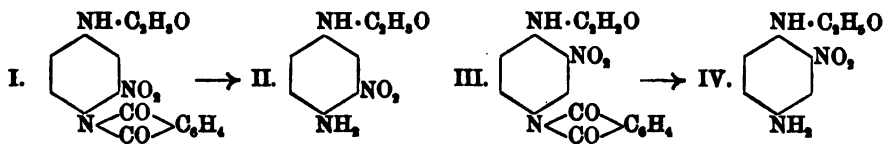
Das aktive *Phenylmethylbensylisopropyljodid* von THOMAS und JONES wird mit Ag₂O in das Hydroxyd übergeführt; zur Lsg. des letzteren wird die berechnete Menge *Mandelsäure* gegeben. Da beim Eindampfen der Lsg. des Salzes vollständige Racemisierung eintritt, läßt man sie im Vakuum eindunsten und krystallisiert das Salz mehrfach aus Aceton um. Auch hier war während der langen Dauer des Krystallisierens Racemisierung eingetreten. Bei dem analog bereiteten *Valerat* war keine Racemisierung erfolgt, es konnte aber auch nicht festgestellt werden, ob die Spaltung geglückt war. Die Hauptschwierigkeit, welche bei solchen Unterz. zu überwinden sein wird, dürfte wohl in der Herst. so konz. Lsgg. des aktiven Ammoniumhydroxyds liegen, daß das Eindunsten nicht so lange dauert, da beim Eindampfen stets Racemisierung eintritt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 196—98. 13/6. [11/3.]* Cambridge. Newnham College.) FRANZ.

J. R. Hill, *Eine Reihe von substituierten Bromanilinen*. In Fortsetzung der

Unterss. von THOMAS und JONES (Journ. Chem. Soc. London 89. 280; C. 1906. I. 1542) über den Einfluß der Konstitution auf das Rotationsvermögen optisch-aktiver Stickstoffverb. werden den früher beschriebenen Phenylverb. entsprechende Monobromphenylverb. dargestellt, indem *tertiäre Aniline* nach FRIES (LIEBIGS Ann. 348. 128; C. 1906. I. 1876) mit 1 Mol. Brom in Eg. bromiert werden. Aus diesen *Bromanilinen* werden dann durch Anlagerung von Allyljodid oder Benzyljodid die *a. N-Verb.* gewonnen. Die Stellung des eintretenden Br konnte nur bei dem Methyläthylbromanilin durch Überführung in Dimethyl-*p*-bromanilin bewiesen werden, da bei den übrigen Verb., nach Anlagerung von CH_3J , aus den quaternären Hydroxyden wider Erwarten nicht das größere Radikal abgespalten wird, sondern stets das ursprüngliche tertiäre Bromanilin zurückgewonnen wird. — *Methyläthylbromanilin*, Kp._{15} 149—152°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 189°, wl. in A.; *Pikrat*, Krystalle aus A. und W., F. 138°; verbindet sich mit Allyljodid u. Benzyljodid zu krystallinischen Salzen, die *Verb. mit Allyljodid* schm. bei 134°. — *Methylisopropylbromanilin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NBr}$, Krystalle, F. 34°; *HBr-Salz*, Krystalle aus A. oder W., F. 69°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 167°, zl. in A.; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 138°; *Verb. mit Allyljodid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NBrJ}$, Krystalle, F. 150°; gibt mit Benzyljodid ein krystallisiertes Additionsprod. — *Methyl-*n*-propylbromanilin*, Kp._{15} 149—152°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 167°, ll. in A.; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 126°. — *Methylisobutylbromanilin*, Kp._{15} 169—173°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 167 bis 168°; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 136—137°, wl. in A. — *Methylisocamylbromanilin*, Kp._{15} 165—170°; *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 176°; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 89° (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 166—70. 13/6. [11/3.*] St. Johns College.)

FRANZ.

Arnold Chazel, *Studien über Monosubstitutionsprodukte des diacylierten p-Phenylendiamins mit verschiedenen Säureresten*. Während G. KOLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 410; C. 1903. I. 630) in seiner Arbeit über Substitutionsprodd. diacylierter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten über die orientierende Wrkg. zweier durch Säurereste der Fettreihe substituierten Aminogruppen auf ein elektro-negatives Radikal berichtet, hat Vf. dieses Verhalten studiert, wenn nur ein die Aminogruppe substituierender Säurerest der Fettreihe, der andere der Benzolreihe angehört. Zu diesem Zwecke wurde das *p*-Acetylaminophenylphthalimid einerseits in konz. H_2SO_4 durch Eintragen von Salpeter (in H_2SO_4 gel.) nitriert und andererseits durch Eintragen der Substanz in rauchende HNO_3 die Nitrierung durchgeführt. Es resultierten zwei isomere Mononitroderivate (I. und III.), die



bei der partiellen Verseifung mittels NH_3 das von BÜLOW und MANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 977; C. 97. I. 1166) beschriebene *m*-Nitro-*p*-aminoacetanilid (II), besw. das bisher noch unbekannte *o*-Nitro-*p*-aminoacetanilid lieferten. Aus diesen Verss. ergibt sich folgendes: Das *p*-Acetylaminophenylphthalimid liefert bei den Nitrierungsverss. die analogen Derivate, wie die von KOLLER studierte *p*-Acetylaminophenylloxaminsäure. Es übt somit auch hier die Essigsäure die größere orientierende Wrkg. aus. Das Verhalten des *p*-Acetylaminophenylphthalimids kann daher nicht zur Bekräftigung der von KOLLER aufgestellten Voraussetzung dienen, daß diejenige Säure, die das kleinere Mol.-Gew. besitzt, aber an C reicher ist, die

größere orientierende Kraft ausübt, da in vorliegender Arbeit die Phthalsäure die an O reichere S. ist. Die Annahme Vfs., daß der Grund dieser Abweichung möglicherweise darin zu suchen ist, daß im vorliegenden Falle die Phthalsäure der Benzolreihe angehört, bedarf weiterer Verss. der Bestätigung.

Ferner zeigt es sich, daß beide Nitroderivate durch die partielle Verseifung den aromatischen Acylrest abspalten, während KOLLER beobachtet hat, daß immer der in o-Stellung zur Nitrogruppe sich befindliche Säurerest verseift wurde.

Die neben p-Acetylaminophenylphthalimid entstandene p-Acetylaminophenylphthalaminsäure verhält sich bei der Nitrierung in konz. H_2SO_4 , sowie auch bei der nachfolgenden Verseifung des Mononitroderivats ganz analog dem p-Acetylaminophenylphthalimid. Beim Behandeln mit rauchender HNO_3 hingegen resultierte ein Dinitroprod., dessen genaue Konstitution noch nicht ermittelt worden ist.

Experimenteller Teil. Für die Darst. des p-Acetylaminophenylphthalimids empfiehlt Vf. das von MICHAEL u. PALMER (Amer. Chem. Journ. 9. 202; C. 87. 1291) angegebene Verf. zur Darst. von Phthalimid. 50 g p-Aminoacetanilid werden in ca. 900 ccm W. gel., hierauf 50 g Phthalsäureanhydrid auf einmal zugegeben und das Ganze unter Rühren so lange gekocht, bis sich keine Diazork. mehr zeigt (18–24 Stdn.). Das erhaltene Kondensationsprod. enthält neben p-Acetylaminophenylphthalaminsäure, die beim Behandeln mit A. ungel. zurückbleibt oder mittels verd. Sodalag. sich entfernen läßt, das p-Acetylaminophenylphthalimid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})(1)[\text{N} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4](4)$; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 270°. L. in A., l. in Bzl., unl. in W. und Ä.

Nitriert man eine Lag. von 10 g p-Acetylaminophenylphthalimid in 100 ccm konz. H_2SO_4 bei -5 bis -10° durch langsames Zutropfenlassen einer Lag. von 3,6 g KNO_3 in konz. H_2SO_4 , läßt das Reaktionsprod. ca. 1 Stde. in der Kälte stehen, gießt auf Eiswasser, filtriert den Nd. ab und wäscht mit W. säurefrei aus, so erhält man das o-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ (I), in hellgelben Nadelchen (aus A.) vom F. 246°. Unl. in W. und Bzl., l. in A. (auch in verd. A.), Ä. und Pyridin; wird von Alkalien und Alkalicarbonaten in der Kälte nicht gel. — Trägt man dagegen 10 g obigen Phthalimids bei derselben Temperatur portionsweise in 40 ccm rauchende HNO_3 (D. 1,5) ein, so entsteht m-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimid (III). Seidenglänzende, gelbe Nadeln (aus A.), F. 248,5 bis 249°; unl. in W., Ä. und Bzl., l. in A. und Pyridin. Es ist in der Kälte unl. in Sodalag., NH_3 und sonstigen alkalischen Lösungsmitteln, beim Erwärmen bildet sich wie bei der o-Nitro-p-Verb. das betreffende Alkalisalz der Nitroacetylaminophenylphthalaminsäure.

Durch partielle Verseifung des o-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimids (vorteilhaft durch Stehenlassen oder oftmaliges Abdampfen mit NH_3) entsteht m-Nitro-p-aminoacetanilid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (II), vom F. 188,5°. In analoger Weise wird aus dem m-Nitro-p-acetylaminophenylphthalimid das o-Nitro-p-aminoacetanilid (IV) erhalten. Letzteres bildet dunkelrote Nadeln (aus W.), F. 162,5°; l. in W., A. und Bzl. Bei weiterer energischer Verseifung dieser Verb. (Kochen mit KOH) resultiert das Nitro-p-phenylendiamin (fast schwarze Nadeln, F. 137°).

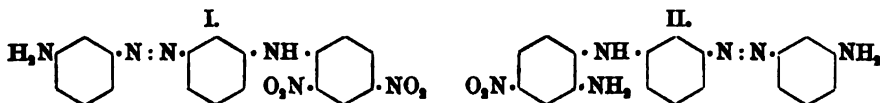
Die als Nebenprod. bei Darst. des p-Acetylaminophenylphthalimids (s. o.) entstehende p-Acetylaminophenylphthalaminsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})(1)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})(4)$ — durch öfteres Lösen in Soda und nachheriges Fällen mit HCl rein erhalten —, ist eine weiße, krystallinische Substanz vom F. oberhalb 270° ; unl. in W., A., Ä., Bzl. und Pyridin, l. in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{Ba}$, rötlichweiße Nadelchen (aus W.). Bei der Nitrierung dieser Verb. in H_2SO_4 -Lag. bei -5° mittels KNO_3 bildet sich o-Nitro-p-acetylaminophenylphthalaminsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})(1)[\text{NO}_2](3)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})(4)$; orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 177°. L. in W., A. und Bzl., swl. in Ä., ll. in

Alkalien unter B. des entsprechenden Alkalisalzes. Bei der partiellen Verseifung mit NH_3 entsteht das m-Nitro-p-aminoacetanilid.

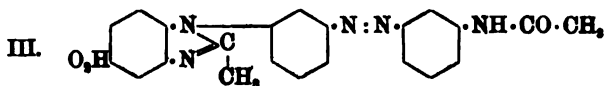
Wird die p-Acetylaminophenylphthalaminsäure hingegen in rauchender HNO_3 nitriert, so entsteht ein Dinitroderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4$ (gelbe Nadeln aus A., Zers. bei 180° ; l. in W. und A., wl. in Bzl.), dessen weitere Charakterisierung Vf. sich vorbehält. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3177–85. 20/7. [4/6.] Wien. Lab. für chem. Technol. organ. Stoffe an der K. K. Techn. Hochschule.)

VOLLAND.

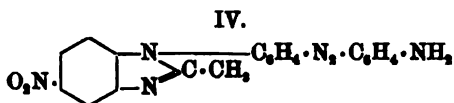
K. Brand, *Über einige Abkömmlinge des m-Aminobenzol-m-azodiphenylamins*. Läßt man 2,4-Dinitrochlorbenzol u. m-Azoanilin, das durch elektrochemische Reduktion von m-Nitranilin gewonnen wird, in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken, so erhält man als Hauptprodukt das 2,4-Dinitrophenyl-m-azoanilin (I). In geringer Menge entsteht nebenbei das symm. Tetranitrodiphenyl-m-azoanilin, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, das sich von der Dinitroverb. infolge seiner Unl. in Essigester trennen läßt. — 2,4-Dinitro-m-azoanilin. Rotglänzende Nadeln aus Essigester, F. $187\text{--}188^\circ$; fast unl. in A., l. in h. Aceton und Bzl., l. in alkoh. KOH und NaOH mit dunkelroter Farbe. Acetylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6$. Gelborangefarbene, wl. Krystalle aus Eg., F. 233° . — Das Tetranitrodiphenyl-m-azoanilin entsteht auch beim Erhitzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrophenylazoanilin und entwässertem Na-Acetat auf 180° ; goldgelbe Nadeln aus Pyridin, F. 285° . — Bei der Reduktion der Dinitroverb. in A. mittels NaSH bei $60\text{--}70^\circ$ entsteht das 4-Nitro-2-aminophenyl-m-azoanilin (II); hellrote



Nadeln aus h., verd. A., F. $176\text{--}177^\circ$; l. in w. A. u. Bzl., gibt mit Mineralsäuren gelbe Salze, die sich beim Stehen oder Kochen ihrer Lsg. hydrolytisch spalten. — Kocht man das Nitroaminophenyl-m-azoanilin mit einem Gemisch von Eg. und Acetanhydrid, so erhält man das m-Acetanilid-m-azophenyl- μ -methyl-p-nitrobensimid-



azol, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (III); gelbrote Prismen aus h. A., schm. bei 148° unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelbroten Firnis zusammen. Dieser gibt in h. A. gelöst wiederum die obigen bei 148° schm. Krystalle. Die Verb. konnte



(IV.) über, das beim Acetylieren in die Verb. III zurückverwandelt wird; gelb-orange Prismen mit abgeschägten Ecken aus h. A., F. $175\text{--}176^\circ$; l. in Mineralsäuren; seine Diazolsgg. kuppeln mit alkal. R-Salzlsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3335–40. 20/7. [8/7.] Gießen. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

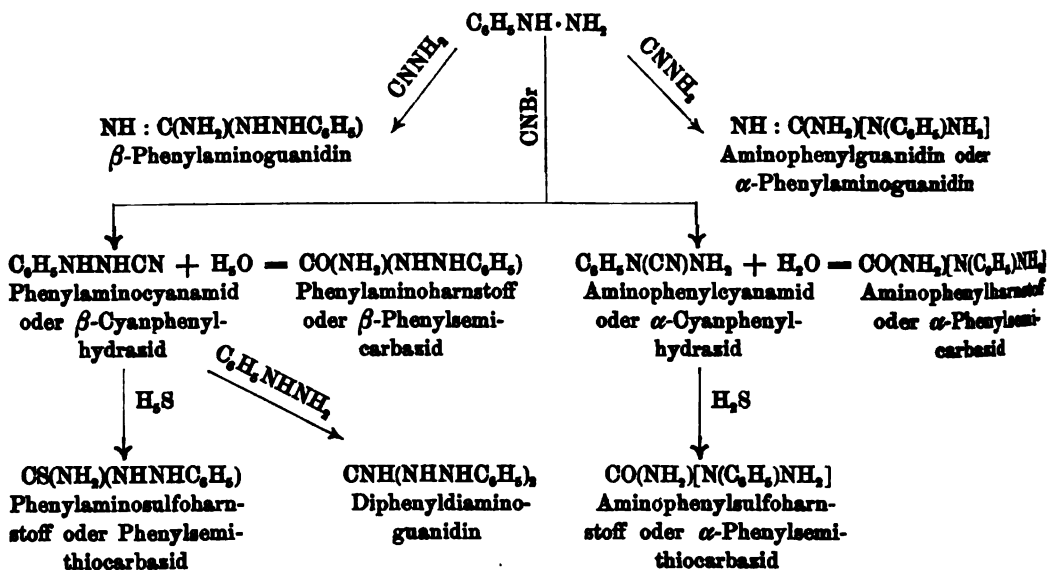
Guido Pellizzari, *Einwirkung von Halogencyan auf das Phenylhydrazin*. (Vergl. S. 585.) In wss. Lsg. treten zwischen Phenylhydrazin und Bromcyan die folgenden Rkk. ein:

XI. 2.

55



u. swar wird sumeist das *Aminophenylcyanamid* an Menge das Isomere übertreffen, unter Umständen stieg die Ausbeute bis zu 70%, der theoretischen. Auch in alkoh. und in Bzl.-Lsg. entstanden, im Gegensatz zur äth. Lsg. [vergl. PELLIZZARI und TIVOLI (Gas. chim. ital. 22. I. 226), die nur das Phenylaminocyanamid, von ihnen *Anilcyanamid* genannt, erhielten, sowie PELLIZZARI und CANTONI (Gas. chim. ital. 35. II. 291)], die beiden Isomeren. Das Phenylaminocyanamid polymerisiert sich leicht zu einem substituierten Dicyandiamid, während das isomere Aminophenylcyanamid ziemlich stabil ist, mit Aldehyden und Ketonen sich leicht kondensiert, mit Benzaldehyd z. B. zum *Benzalaminophenylcyanamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CN})\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5$, mit SS. sich erst bei längerem Kochen in Phenylhydrazin, NH_2 und CO , spaltet u. in alkal. Lsg. beim Kochen sich zu Aminophenylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$, hydrolysiert. Dieser Harnstoff reagiert ebenfalls mit Aldehyden und Ketonen, mit Benzaldehyd z. B. zum *Benzalaminophenylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5]$. Phenylaminocyanamid wird durch SS. zu *Phenylsemicarbasid*, $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, direkt hydrolysiert, während das Aminophenylcyanamid mit einer NH_4SH -Lsg. *Aminophenylsulfharnstoff*, $\text{OS}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]$, isomer mit dem von FISCHER, sowie von Vf. und TIVOLI (l. c.) bereits beschriebenen Phenylsemithiocarbasid bildet. — Einen Überblick über die vom Vf. erhaltenen Verbb. gibt die folgende Übersicht:



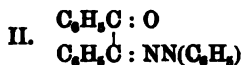
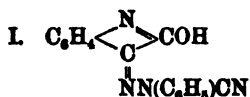
Experimenteller Teil. *Aminophenylcyanamid* (α -Cyanphenylhydrazid), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{NHNH}_2$. B. 50 g Phenylhydrazin in 1 l W. werden filtriert u. allmählich mit 25 g Bromcyan in wenig A. versetzt. (Ausbeute an Rohprod. 21 g.) Weiße, glänzende Blättchen (aus sd. W. oder besser A.), F. 89°, wl. in k., l. in w. W., d. in A. u. Bzl., ll. in Ä. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in A. 139, 142; in Bzl. 138,

138, ber. 133. Reduziert ammoniakal. AgNO_3 bei Zusatz von KOH u. w. **FEHLING-**sche **Lsg.** Daneben wird durch Eindampfen der **Rk.-Fl.** auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens im Wasserbade das Bromhydrat des *Diphenyldiaminoguanidins*, $\text{HBr}, \text{C}(\text{NH})(\text{NH})\text{NHC}_6\text{H}_5$, weiße, glänzende Krystalle (aus A.), F. $178-180^\circ$ unter Zers., sl. in A., wl. in W., erhalten, das am besten aus 10 g Phenylhydrazin in 40 ccm Ä. durch 5 g CNBr in 10 ccm Ä. unter Eiskühlung dargestellt wird. Denn in äth. **Lsg.** bildet sich nur Phenylaminocyanamid, das mit dem gleichzeitig entstehenden Phenylhydrazinbromhydrat sich umsetzt. Aus dem obigen Bromhydrat wurde in schwach essigsaurer, wss. **Lsg.** durch eine gesättigte Pikrinsäurelsg. das entsprechende *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_5$, feine Nadelchen (aus A.), F. gegen 170° unter Zers., wl. in A., swl. in W., gewonnen. Beim mehrmaligen Umkrystallisieren in W. geht das Bromhydrat in *Phenylsemicarbasid* über, das sich neben Phenylhydrazinbromhydrat auch in den wss. Mutterlaugen des Aminophenylcyanamids findet. — *Benzalaminophenylcyanamid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN})\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$. B. aus der **Lsg.** des Cyanamids in w. W. durch überschüssigen Benzaldehyd bei Ggw. von etwas HCl . Glänzende Kryställchen (aus A.), F. 103° , swl. in W., l. in A.

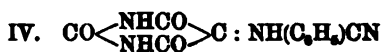
Aminophenylharnstoff (α -*Phenylsemicarbasid*), $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)$. B. beim Aufkochen von 5 g Aminophenylcyanamid mit 20 ccm 10%ig. KOH (Ausbeute 3,91 g). Farblose, glänzende Krystalle (aus A.), F. 120° , sl. in A., l. in W., swl. in Bzl. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in A. 162—165, ber. 151; reduziert ammoniakal. AgNO_3 bei Zusatz von KOH und w. **FEHLING**sche **Lsg.**; l. in k. SS. und daraus durch KOH wieder ausfällbar. Wird bei längerem Kochen mit HCl in NH_3 , CO_2 u. Phenylhydrazin zers. — *Benzalaminophenylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$. B. aus der wss. **Lsg.** des Harnstoffs und Benzaldehyd besonders bei Ggw. einer Mineralsäure. Weiße Nadelchen (aus A.), F. 154° , l. in Bzl., all. in A. — *Aminophenylsulfoharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. B. beim Erhitzen von 5 g Aminophenylcyanamid mit 40 ccm NH_4SH am Rückflußkühler (Ausbeute 4,3 g). Große Krystalle (aus sd. W.), F. 153° , sl. in A., wl. in k., ll. in w. W., swl. in Bzl. Verbindet sich leicht mit Aldehyden u. Ketonen u. kann besonders durch den in ihm enthaltenen Schwefel leicht zum Nachweis derselben dienen. So entsteht auf Zusatz von Benzaldehyd zur wss., mit HCl angesäuerten **Lsg.** der *Benzalaminophenylsulfoharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$, durchsichtige, an der Luft schnell verwitternde Krystalle, die noch Bal.-haltig bei $65-70^\circ$ u. bei 100° getrocknet, bei 163° schm.; all. in A., sl. in Bzl., swl. in W. (*Gaz. chim. ital.* 37. I. 611—23. 20/6. [18/3.] *Genua. Allgem. Chem. Univ.-Inst.*) ROTH-Cöthen.

Luigi Rolla, Kondensationsprodukte des Aminophenylcyanamids mit Aldehyden und Ketonen. Ähnlich wie Phenylhydrazin reagiert *Aminophenylcyanamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2$ mit Aldehyden leichter als mit Ketonen und vermag sogar mit Chinon u. Alloxan sich zu den entsprechenden Phenylhydrazonen zu kondensieren. Dargestellt wurden folgende *Aminophenylcyanamide*: *Äthylidenverb.* $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. B. Beim Durchleiten von Acetaldehyd durch eine konz. alkoh. **Lsg.** des Cyanamids bei Zusatz eines Tropfens konz. HCl . Weiße Krystalle (aus A.) F. 45° , l. in A., Ä., Bzl. und w. W. — *Salicylalverb.* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. B. aus einer alkoh. **Lsg.** des Cyanamids durch Salicylaldehyd u. etwas konz. HCl . Weiße M., F. 132° , l. in w. A., all. in Bzl. und Ä. — *Nitrobenzalverb.* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Weiße, opake Blättchen, wl. in w. A. und Bzl., ganz unl. in Ä., F. 163° . — *Vanillalverb.* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{CH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Weiße Krystalle, F. 118° , all. in w., l. in k. A., all. in Ä. — *Furfuralverb.* $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}:\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Weiße, feine Krystalle, F. 98° , l. in A., Ä., Bzl. — *Acetophenonverb.* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$. B. aus 1 g Acetophenon mit der ber. Menge Cyanamid in A. und wenig HCl beim Kochen. Feine Kryställchen (aus A.), F. 67° , l. in A., Ä., Bzl.

- *Isatinverb.* $C_{11}H_{10}ON_4$ (Formel I). Gelbe M., wl. in A., ll. in Ä. u. Bsl., F. 191°.
 — *Benzilmonoaminophenylcyanamid* $C_{21}H_{18}ON_4$ (Formel II). B. aus dem Cyanamid

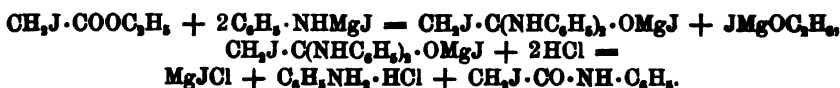


und Benzil im Verhältnis von 2 : 1 nach der Methode von PICKEL (LIEBIGS ANN. 232. 230) oder CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. 44. 161) oder aber, indem man zur alkoh. Lsg. von Benzil die ber. Menge Base und etwas HCl fügt. Hellgelbe Kristallmasse (aus A.), F. 168°, swl. in k. A.; die Ggw. einer CO-Gruppe im Mol. wurde durch das Verhalten gegen Hydroxylamin wahrscheinlich gemacht. — *Chinonbisaminophenylcyanamid*, $C_{23}H_{14}N_6$ (Formel III). B. aus dem Cyanamid u. dem



Chinon im Verhältnis von 2 : 1 Mol. in alkoh. Lsg. mittels konz. HCl. Rote, goldgelbreflektierende Schuppen (aus A.), F. 178°, leicht explodierbar, ll. in Ä. u. Bsl.
 — *Allozanaminophenylcyanamid* $C_{11}H_7O_2N_4$ (Formel IV.). B. aus einer wa. Lsg. von Alloxan und einer alkoh. Lsg. des Cyanamids. Gelbe M., F. 286°, swl. in A. und Bsl. (Gaz. chim. ital. 37. I. 623—29. 20/6. [18/3.] Genua. Allgem. Chem. Univ.-Lab.)
 ROTH-Cöthen.

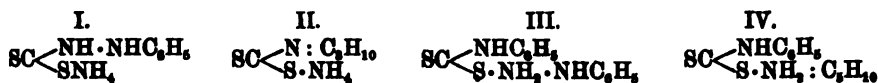
F. Bodroux u. F. Taboury, *Einwirkung einiger α -Jodfettsäureester auf Phenylamin- und o-Toluidinmagnesiumjodid.* Nach BODROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1597; 141. 195; C. 1905. II. 229. 764) reagiert der Jodessigester auf o-Toluidinmagnesiumjodid normal, auf Phenylaminmagnesiumjodid dagegen so gut wie gar nicht. In der Annahme, daß der Unterschied in der Wrkg. des Esters durch den physikalischen Zustand der Organomagnesiumverb. bedingt sei — das o-Toluidinmagnesiumjodid war völlig gel., das Phenylaminmagnesiumjodid ungelöst —, haben Vff. die Jodfettsäureester auf das Phenylaminmagnesiumjodid in Ggw. von so viel Ä. einwirken lassen, daß sich die Organomagnesiumverb. nahezu völlig lösen konnte. Unter diesen Umständen verlief auch beim Phenylaminmagnesiumjodid die Rk. normal:



Dargestellt wurden auf diese Weise außer dem *Jodacetamid*, F. 143—144°, aus Phenylamin- u. o-Toluidinmagnesiumjodid einerseits u. α -Jodpropionsäure- u. α -Jodbuttersäureester andererseits die *Verbb.*: $CH_3 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 135—136°, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 148°, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 126—127°, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 138—139°. Diese Verbb. krystallisieren in geruchlosen, weißen Nadeln, die sich am Licht langsam gelb färben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1437—38. [24/6°].)
 DÜSTERREHN.

S. M. Losanitsch, *Über aromatische Dithiocarbamate II.* (I. siehe Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3021; C. 92. I. 59). Der Vf. prüfte, um die Kenntnis nicht aliphatischer Dithiocarbamate zu erweitern, Anilin, o-, m-, p-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, Bensidin, o-Tolidin, Phenylhydrasin u. Piperidin auf die Fähigkeit, Dithiocarbamate zu bilden, mit besonderer Rücksicht auf die Abhängigkeit dieser B. von der Stärke der betreffenden Amine; ferner wollte er zeigen, bei welchen

Aminen diese Rk. unmittelbar eintritt, welche dazu eines Vermittlers bedürfen und schließlich, wenn zwei Amine gleichzeitig mit CS_2 reagieren, ihre Stellung im entstandenen Dithiocarbamat ermitteln. Als Vermittler wählte er Ammoniak, Phenylhydrazin u. in einem Falle Tetramethylammoniumhydroxyd. — Seine Resultate sind die folgenden: Schwache Basen, wie o-, m-, p-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Benzidin und o-Tolidin, bilden unmittelbar keine Dithiocarbamate; dies geschieht jedoch in Ggw. von Ammoniak, in manchen Fällen auch in Ggw. von Phenylhydrazin oder Piperidin, welche auch die Rk. von Anilin, Toluidin u. Naphthylamin auf CS_2 bewirken. Die vermittelnde Eigenschaft kommt entsprechend der Stärke der Basisität am stärksten dem Ammoniak, dann dem Phenylhydrazin, am schwächsten dem Piperidin zu. Aus Benzidin, z. B., u. CS_2 bildet sich neben NH_3 ein Bi-, neben Phenylhydrazin ein Monodithiocarbamat, neben Piperidin aber tritt keine Rk. ein. Wirken zwei ungleich starke Amine auf CS_2 ein, so bildet das schwächere Amin die NH_2 -Gruppe, das stärkere die Ammoniumgruppe des Dithiocarbamats. So entstehen aus Phenylhydrazin und Piperidin neben NH_3 die Verbb. I und II, neben



Anilin die Verbb. III. u. IV.; Beweis für ihre Konstitution ist, daß beim Kochen der wss. Lsgg. von I. u. II. NH_3 , bei III. und IV. Phenylsenföl entstehen. — Negativ verliefen die Verss. der Dithiocarbamidbildung bei Halogen-, Oxy- u. Nitroanilinen, -toluidinen u. -naphthylaminen, bei Mono-, Di- u. Triaminoasobenzol, Diasoaminobenzol, Triphenylguanidin, Diphenylamin u. Pyrrol, auch bei Ggw. der genannten Vermittler.

Experimenteller Teil. Die Darst. der *Ammoniumsalse der aromatischen Dithiocarbaminsäuren* liefert gute Ausbeuten bei richtiger Auswahl des Lösungsmittels, da der in der Lsg. verbleibende Teil nicht mehr gewonnen werden kann; man wäscht (besonders bei einem Überschuß von CS_2) zuerst mit A. die Mutterlauge gut weg und dann mit Ä. nach. Die Salse sind gelbliche, krystallinische, wenig stabile Substanzen, die all. in W., wl. in A. und swl. in Ä. sind; sie zersetzen sich langsam beim Stehen, schnell beim Erhitzen für sich oder in Lsg. mit u. ohne SS. unter B. von NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CS_2 , Senföl u. Thiocarbamid. Die Phenylhydrazin- u. Piperidinsalse sind weiße, krystallinische, beständigere Körper, sie sind l. in A., unl. in W. und Ä.

o-, m- u. p-aminophenyldithiocarbaminsaures Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; aus den 3 Phenylendiaminen in alkoh. Lsg. mit CS_2 u. überschüssigem wss. NH_3 ; o-Verb. F. 280°, p-Verb. F. 250°, beide unter Zers., die m-Verb. hat F. 90° ohne Zers. — m-aminotolyldithiocarbaminsaures Ammonium, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$; aus m-Toluylendiamin mittels NH_3 (Phenylhydrazin u. Piperidin sind wirkungslos), F. 100°; zers. sich bei weiterem Erhitzen. — Biphenylenbisdithiocarbaminsaures Ammonium, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SNH}_4$; aus Benzidin in alkoh. Lsg. und NH_3 . Zers. sich beim Erhitzen, wird fest und schm. dann gegen 240°. — Bi-o-tolylenbisdithiocarbaminsaures Ammonium, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_4$; aus o-Tolidin in alkoh. Lsg.; fast farblose, zu Kügelchen vereinigte Krystalle, F. 116° unter Zers. — Ammoniumpiperidylidithiocarbamat, $\text{NH}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{NC}_4\text{H}_9$; aus Piperidin in CS_2 und viel alkoh. NH_3 ; gelbe Nadeln, zers. sich bei 130°. — Phenylhydrasoniumphenyldithiocarbamat, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, aus alkoh., besser äth. Lsg. von Anilin, Phenylhydrazin und CS_2 ; weiße Nadeln, F. 82°, unl. in Wasser, die alkoh. Lsg. oder das mit W. überschichtete Salz zers. sich beim Kochen; ist wahrscheinlich identisch mit der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ von BUSCH und RIDDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30.

843; C. 97. I. 1052). — *Phenylhydrasoniumbensidindithiocarbamat*, $C_{15}H_{22}N_4S_2 = NH_2C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot SNH_2 \cdot NHC_6H_5$; mit Benzidin u. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg., F. 120° unter Gasentw., wird dann fest (B. von Thiocarbamid) und schmilzt dann wieder bei 189°. — *Phenylhydrasoniumpiperidinodithiocarbamat*, $C_{15}H_{19}N_4S_2 = C_6H_5N \cdot CS \cdot S \cdot NH_2NHC_6H_5$; aus Phenylhydrazin, Piperidin u. CS₂ in alkoh. Lsg. unter Erwärmen; weiße Krystalle, F. 128°. — *Phenylhydrasonium-p-phenyldiamindithiocarbamat*, $C_{15}H_{16}N_4S_2 = NH_2C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot SNH_2 \cdot NHC_6H_5$; aus der äth.-alkoh. Lsg. der Komponenten; farblose Nadeln, F. 109°. — Phenylhydrazin, Tetrahydrochinolin u. CS₂ geben in äth. Lsg. ein *Phenylhydrasoniumtetrahydrochinolindithiocarbamat*, feine Nadeln, F. 122°. — *Piperidoniumphenyldithiocarbamat*, $C_{11}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_2C_6H_{10}$; aus Piperidin, Anilin und CS₂; gelbliche, blättrige Krystalle, F. 97°. — *Piperidonium-p-phenyldiamindithiocarbamat*, $C_{11}H_{16}N_2S_2$; aus der alkoh. Lsg. von Piperidin, p-Phenyldiamin u. CS₂; farblose Krystalle, F. 114 bis 115°. — Eine Verb. von *Tetramethylammoniumphenyldithiocarbamat* und *Thiocarbamilid*, $C_{14}H_{20}N_4S_2$, entsteht aus einer alkoh. Lsg. von Anilin, CS₂ und Tetramethylammoniumhydroxyd, nachdem die weißen Blätter des Thiocarbamilids verschwunden sind; gelbe Nadeln (aus A. oder Aceton), F. 150°, ll. in h. A., unl. in W., sers. sich beim Stehen, wobei Phenylsenfölggeruch auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2970—77. 6/7. [6/6.] Belgrad. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

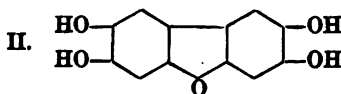
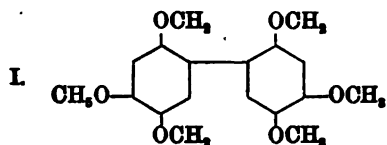
H. Thoms u. A. Schüler, *Erfahrungen über das Verhalten von Salpetersäure gegen Phenoläther*. Dimethoxybenzole werden, unabhängig von der Stellung der Methoxygruppen, durch HNO₃ nitriert; Tri- und Tetramethoxybenzole liefern Nitroprodd. nur noch bei freier p-Stellung, sonst werden sie zu Chinonen oxydiert. Alkylgruppen scheinen den Eintritt von Nitrogruppen zu begünstigen; manchmal wird sogar eine zur Alkylgruppe p-ständige Methoxygruppe durch NO₂ ersetzt (Arch. der Pharm. 245. 284—86. 26/6. [6/4.] Berlin. Pharmaceut. Inst. der Univ.)

MEISENHIMER.

W. R. Orndorff und B. J. Ray, *Über Resorcin-2,4,6-trisäbenzol*. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von GRANDMOUGIN u. FREIMANN über Phenol-2,4,6-trisäbenzol (S. 588) teilen Vf. das Ergebnis ihrer Unters. über *Resorcin-2,4,6-trisäbenzol*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_3C_6H(OH)_3$, mit. Der Körper wird erhalten aus Benzoldiazoniumchlorid und Resorcin in Lsg. von NaOH und Behandeln mit HCl. Die symm. Struktur wird erwiesen durch die Tatsache, daß der gleiche Körper entsteht durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid sowohl auf symm. wie auf as. Resorcindisäbenzol. Das Resorcintrisäbenzol bildet braune, mkr. Nadeln aus Bzl. oder aus A. + Chlf.; F. 254°. — Durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man daraus ein *Diacetylderivat*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_3C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$; aus Ä. rote, prismatische Krystalle vom F. 203°; aus Essigester und A. orangefelbe Nadeln vom F. 201°. Mit Hilfe des betreffenden Lösungsmittels sind die Modifikationen ineinander überführbar. — Das *Diacetylderivat des symm. Resorcindisäbensols*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_3C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$, schm. bei 183,5°. — *as. Resorcindisäbenzol*, Krystalle aus A.; F. 221°. — Sein *Diacetylderivat* hat den F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3211—14. 20/7. [22/6.] CORNELL-Univ. Chem. Lab.) STELZNER.

Adolf Schüler, *Über Diphenylderivate aus Oxyhydrochinontrimethyläther und über die Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyhydrochinontrimethyläther*. (Mitgeteilt von H. Thoms.) 1. Diphenylbildung des Oxyhydrochinontrimethyläthers. Bei der Darst. des Oxyhydrochinontrimethyläthers nach KULKA (Chem.-Ztg. 27. 407; C. 1903. I. 1221) entsteht als Nebenprod. *Hexamethoxydiphenyl*, $C_{18}H_{20}O_6$ (I). Die Ausbeute daran ist sehr gering, wenn bei der Methylierung des Oxyhydrochinons mit Dimethylsulfat nach dem Übersättigen mit Alkali und Ab-

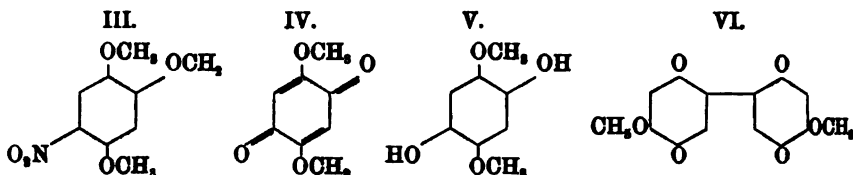
destillieren des A. der gebildete Trimethyläther sofort ausgeäthert wird, steigt aber bis auf 10%, wenn statt dessen der Trimethyläther mit Wasserdampf abgetrieben wird. Die B. des Diphenylderivats ist auf indirekte Autoxydation des Oxyhydrochinontrimethyläthers (vgl. ENGLER und WEISSENBERG, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation) in Ggw. des unvollständig methylierten Oxyhydrochinons unter der Einw. der sd. NaOH zurückzuführen. Reiner Oxyhydrochinontrimethyläther, Kp. 247°, liefert beim Kochen mit NaOH an der Luft kein Hexamethoxydiphenyl. Aus der nach dem Abdestillieren des Trimethyläthers mit Dampf hinterbleibenden alkal. Lsg. scheidet es sich beim Erkalten in weißen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 177° schm. unl. in W. und Alkali, wl. in A., Eg., Bzl., Lg., ll. in Chlf. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, die mit wenig W. in Grün übergeht; mit viel W. entsteht eine farblose Lsg. $KMnO_4$ wird nicht, auf Zusatz von Soda beim Kochen, in schwefelsaurer Lsg. sofort entfärbt. Mit starker HNO_3 liefert es kein Nitroprod.; durch 4-stünd. Erhitzen mit Ä., der mit HCl-Gas gesättigt ist, auf 150° wird es nicht verändert. Dagegen werden durch Kochen mit HJ die Methylgruppen abgespalten: 2 g Hexamethoxydiphenyl werden mit 30 g HJ von der D. 1,7 2 Stdn. lang gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene 3,4,3',4'-Tetraoxydiphenyl-6,6'-oxyd, $C_{12}H_8O_6$ (II), bildet weiße, seidenglänzende Nadeln aus SO_2 -haltigem W., die sich an der



Luft schwach grau färben. Bei 185° beginnt der Körper dunkel zu werden und zers. sich bei ca. 285°, ohne zu schm.; unl. in Bzl., Chlf., wl. in W., l. in h. Eg. mit gelber Farbe, ebenso in Aceton, all. in A., all. in Essigester. $FeCl_3$ gibt grünlichschwarze Fällung, Laugen und Soda Grünfärbung, Silberlag. und Fehling'sche Lsg. werden reduziert. $FeSO_4$ gibt unter schwarzer Abscheidung blaugrüne Färbung. Mit konz. H_2SO_4 tritt Blaufärbung ein. Beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, mkr. kleine Prismen aus Eg., F. 252°; unl. in W., l. in A., all. in Chlf.

2. Einw. von HNO_3 auf Oxyhydrochinontrimethyläther. 5-Nitro-1,2,4-oxyhydrochinontrimethyläther, $C_9H_{11}O_5N$ (III). Zu einer Lsg. von 1 Tl. Oxyhydrochinontrimethyläther in 10 Tln. Eg. wird allmählich bei 5° 1 Tl. HNO_3 von 65,3% in ebensoviel Eg. zugegeben u. die zum Brei erstarrte rotbraune M. in viel Eiswasser eingetragen. Lange, gelbe Nadeln aus A., F. 129°, unl. in W., l. in A., Ä., Eg. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht daraus neben dem Amin ein blauer Farbstoff, der sich nur schwer entfernen läßt. — 5-Amino-1,2,4-oxyhydrochinontrimethyläther, $C_9H_{11}O_5N$. 10 g Nitrokörper, 10 g granuliertes Zinn u. 100 g 25%ig. HCl werden eben zum Sieden erhitzt, worauf die Rk. von selbst zu Ende geht. Nach dem Abkühlen wird mit starker KOH alkal. gemacht und das Amin mit Bzl. extrahiert. Die eingeeengte Benzollsg. scheidet auf Zusatz von Lg. lange, weiße oder rötliche Nadeln ab, F. 94,5–95°; all. in Bzl.; l. in A., Chlf., Aceton; wl. in W.; swl. in h. Lg. In trockenem Zustande ist das Amin unverändert haltbar, an feuchter Luft färbt es sich blau; $FeCl_3$ färbt schwarz. — $C_9H_{11}O_5N \cdot HCl$ wird aus der Benzollsg. desamins mit HCl gefällt. Nochmals aus A. mit Ä. niedergeschlagen, bildet es kleine, bläuliche Nadeln, F. 210° (zers.) Leicht oxydabel. — Benzoylaminoxyhydrochinontrimethyläther, $C_{16}H_{17}O_4N$, aus dem Amin mit NaOH u. Benzoylchlorid bei gelinder Wärme. Derbe, farblose Krystalle, F. 139,5°; ll. in Essigester, Bzl., Chlf.; l. in A.; unl. in Ä.

1,4-Dimethoxy-2,5-quinon, $C_6H_2O_4$ (IV.). Behandelt man das Amin mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$, so färbt sich die Fl. blauschwarz, schließlich nach vorsichtigem Erwärmen auf 50° hellgelb. Gleichzeitig scheidet sich das Chinon in gelben Nadeln aus, die sich über 200° , ohne zu schm., allmählich unter Schwarzfärbung vers.; l. in 175 Tln. sd. Eg.; unl. in anderen Lösungsmitteln. In viel besserer Ausbeute wird das Chinon erhalten, wenn man 2,5 g Amin sehr langsam bei 5° in 50 g HNO_3 von 50% einträgt. Zum Schluß werden 100 ccm W. zugegeben und auf 40° erwärmt; dabei scheidet sich das Chinon (1,7 g) aus. — *1,2,4,5-Phenetrol-1,4-dimethyläther*, $C_8H_{10}O_4$ (V.), durch Reduktion des Chinons mit SO_2 . Lange, farblose Nadeln aus

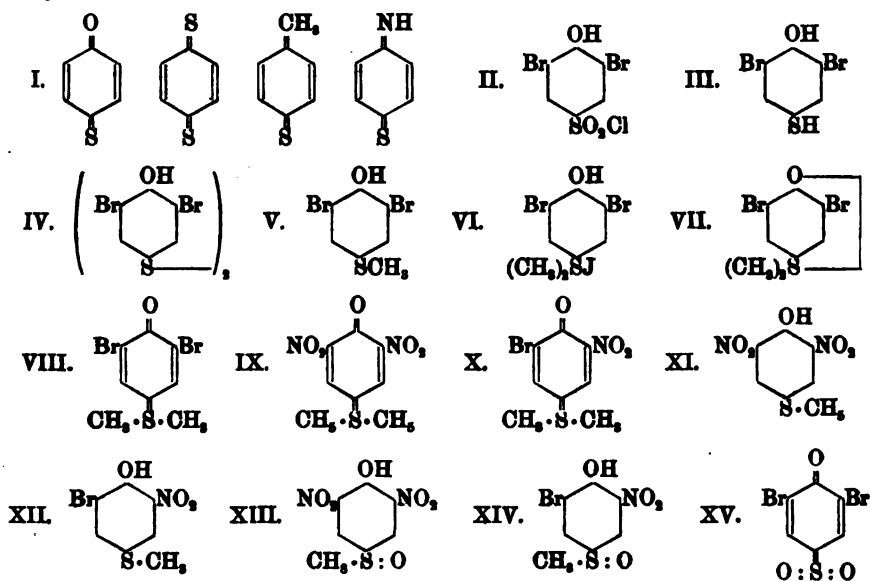


SO_2 -haltigem W., F. 170° ; ll. in A., h. Chlf.; wl. in W., Bzl.; allmählich l. in Alkali mit roter Farbe beim Erwärmen. Die Substanz ist identisch mit *1,2,4,5-Tetraoxybenzol-2,5-dimethyläther* von NIETZKI und RECHBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1216). — *1,2,4,5-Phenetroltetramethyläther*, $C_{10}H_{14}O_4$. 2 g der vorigen Verb. werden mit 2 g KOH, 6 g CH_3J u. 6 g CH_3OH $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt. Farblose Nadeln aus W., F. $102,5^\circ$; ll. in Chlf., Bzl., A., h. W.; wl. in k. W., Lg. Mit HNO_3 entsteht das oben beschriebene Dimethoxychinon. — Durch Eintragen von Oxyhydrochinontrimethyläther in k. konz. HNO_3 wird nicht, wie WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 604) angibt, ein Dinitroprodukt, sondern der Mononitrooxyhydrochinontrimethyläther, F. 129° , gebildet; ein Dinitroprod. konnte überhaupt auf keine Weise gewonnen werden. — Verb. $C_{14}H_{10}O_6$ (VI.). 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther werden in 20 g Eg. gel. und sehr langsam bei 30° in 100 ccm 25% ig. HNO_3 eingetragen. Die dunkelrote Lsg. wird nach Zusatz von 250 g W. auf 40° erwärmt, bis die Farbe in Gelb umschlägt; die abgeschiedenen gelben Nadeln (0,3 g) werden aus Essigsäure umkrystallisiert. Das Chinon beginnt sich bei 205° zu zers. und ist bei 240° nahezu völlig zers., ohne geschmolzen zu sein; unl. in W.; swl. in sd. A.; l. in sd. Eg., Bzl.; ll. in Essigester, wl. in Alkalien. — Durch SO_2 wird es in sd. wss. Lsg. langsam zu einem Hydrochinon reduziert. Letzteres bildet kleine, fast quadratische Rhomben aus A., F. 179° ; ll. in A., h. A.; unl. in Chlf.; l. in KOH mit gelber Farbe. (Arch. der Pharm. 245. 262–83. 26/6. [6/4.] Berlin Pharm. Inst. d. Univ.)

MEISENER.

Th. Zincke u. W. Glahn, *Über Versuche zur Darstellung chinoider Schwefelverbindungen*. Die große Ähnlichkeit zwischen O- u. S-Verbb. läßt vermuten, daß auch Chinone existieren, welche an Stelle von O S enthalten. Die Vers. zur Darst. der Verb. I führten bis jetzt zur Herst. von Körpern, welche als Chinone aufgefaßt werden können. — Die Vf. führten Dibrom-p-phenolsulfocchlorid (II) in Dibromthiohydrochinon (III) über u. oxydierten dieses, erhielten dabei jedoch nur das Disulfid IV. Mit Methyljodid gibt III entweder das Sulfid V. oder das Sulfoniumjodid VI. oder eine Anhydroverb. VII. oder VIII., welche auch aus dem Sulfoniumjodid und feuchtem Ag_2O entsteht. Die chinoiden Formel VIII. ist die wahrscheinlichste, da aus dem Sulfoniumjodid VI. u. aus dem Anhydrid (VII./VIII.) mit HNO_3 Verb. IX. u. X. entstehen, die ebenso gut als Chinone wie als Anhydride aufzufassen sind u. von den Vf. als *Thioniumchinone* (Thiochinone enthalten zweiwertigen S) bezeichnet werden. Durch starke Säuren gehen beide Verb. in

Sulfoniumsalze über, welche durch W. sofort vers. werden. Die Thioniumverbb., namentlich die Dinitroverb. IX., gehen leicht, beim Kochen mit W. oder verd. SS., in die zugehörigen Sulfide XI. u. XII. über; wahrscheinlich addiert sich dabei H_2O oder Halogenwasserstoff, worauf Abspaltung von Methylalkohol oder Methylhalogenid erfolgt. Das Bromnitrosulfid XII. läßt sich aus dem Dibromsulfid mittels $NaNO_2$ gewinnen. Dinitrosulfid XI. und Bromnitrosulfid XII., nicht aber Dibromsulfid V., können durch HNO_3 in Sulfoxyde XIII. u. XIV. übergeführt werden. — BRUNN hat gefunden, daß auch das *Dibrom-p-phenolsulfchlorid* (II.) selbst in gelbe chinoides Verbb. (XV. ?) übergehen kann, wenn man die Lsg. in Aceton mit Alkali oder NH_3 versetzt.



Experimenteller Teil. *2,6-Dibromphenol-4-sulfosaurechlorid*, $C_6H_3O_2ClBr_2S$ (II.). B. aus 10 Tln. trockenem dibrom-p-phenolsulfosaurem Natrium u. je 9 Tln. PCl_5 und $POCl_3$; farblose Nadelchen (aus Bzn.), F. 127–128°, ll. in A., Ä. u. Bzl.; gibt mit alkoh. NH_3 nicht das Amid, sondern den Ester; gibt mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 Thiohydrochinon. — *2,6-Dibromthiohydrochinon*, $C_6H_4OBr_2S$ (III.); man gibt zu dem Sulfchlorid II. in A. 50% überschüssiges Zn u. läßt die entsprechende Menge konz. HCl langsam Zutropfen. Farblose, glänzende Nadeln (aus Bzn.), F. 82°; mit Wasserdampf flüchtig; ll. in Ä., A., Bzl., Eg. und Alkali, wird von HNO_3 in Pikrinsäure verwandelt. — *Diacetylverb.*, weiße Nadeln (aus Bzn.), F. 137–138°, ll. in Ä., A., Bzl., unl. in Alkali. — Aus 2,6-Dibromthiohydrochinon in essigsaurer Lsg. entsteht mit $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ *Tetrabrom-4,4-diphenoldisulfid*, $C_{12}H_6O_2Br_4S_2$ (IV.); schwach gelbliche Nadelchen (aus Bzl.-Bzn.), F. 152–153°, ll. in Ä., A., Bzl., Eg. und Alkali. — *2,6-Dibromphenol-4-methylsulfid*, $C_6H_4OBr_2S$ (V.); aus Dibromthiohydrochinon u. Methylalkohol, Na-Methylat u. Methyljodid. Weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln (aus PAc.), F. 47–48°, ll. in den gebräunlichen organischen Lösungsmitteln und in Alkali; gibt mit HNO_3 (D. 1,4) Pikrinsäure. — *Acetylverb.* Weiße Schuppen (aus Bzl.-Bzn.) F. 99°, ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Bzn., unl. in Alkali. — *2,6-Nitrobromphenol-4-methylsulfid*, $C_6H_3O_2NBrS$ (XII.); aus Dibromphenol-methylsulfid, Eg. und $NaNO_2$ oder mittels Amylnitrit. Derbe, rote Nadeln (aus 3–4 Tln. Eg.), F. 106°, sl. in A., h. Eg., Bzl. u. h. Bzn., l. in Alkali, Soda und

NH_3 mit roter Farbe. — *Acetylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NBrS}$; dunkelgelbe, derbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 109—110°, ll. in Eg. und A., unl. in Alkali. — *2,6-Nitrobromphenol-4-methylsulfoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NBrS}$ (XIV.); aus Nitrobromphenolmethylsulfid, Eg. und HNO_3 (D. 1,4); harte, gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 147—148°, ll. in A., Eg., Bal., h. W. und Alkali, bildet beim Kochen mit HJ das Sulfid zurück. — *Acetylverb.*; gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 106—107°.

2,6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}_2\text{JS}$ (VI.); aus 10 g Dibromthiohydrochinon, gelöst in 20 g H_2O und 3 g NaOH , beim Sieden mit 40 g Methylalkohol u. 12,5 g Methyljodid in 20 g Methylalkohol. Weiße, seidenglänzende Nadeln (aus h. W. + etwas NaHSO_3), F. über 100° unter Abspaltung von CH_3J und Übergang in 2,6-Dibromphenol-4-methylsulfid; ll. in A. u. h. W.; gibt in wss. Lösung beim Erhitzen mit AgCl *2,6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{ClBr}_2\text{S}$; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus H_2O + konz. HCl); spaltet bei 160° Methylchlorid ab; gibt mit K_2CrO_4 gelbes, wl. Chromat, mit PtCl_4 ein braungelbes Platindoppelsalz. — *Anhydro-2,6-dibromphenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd* oder *2,6-Dibrom-1,4-dimethylthioniumchinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}$ (VII. oder VIII.); aus Dibromphenoldimethylsulfoniumjodid und Ag_2O oder in methylalkoh. Lsg. mit KOH von 33%; aus Dibromthiohydrochinon in methylalkoh. Lsg. bei mehrtägigem Stehen mit 2 Mol. Alkali und Methyljodid. Derbe, sich fettig anfühlende, weiße Plättchen (aus h. W.), F. 251—252° unter Zers.; wl. in A., l. in Eg. und h. W.; geht beim Kochen mit W. unter Abspaltung von CH_3OH in das Sulfid V. über; mit HCl und HJ entstehen das Chlorid, bezw. Jodid, mit Chromsäure das Chromat. — *Anhydro-2,6-dinitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd* oder *2,6-Dinitro-1,4-dimethylthioniumchinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (IX.); aus dem Sulfoniumjodid oder -chlorid und der 4-fachen Menge HNO_3 (D. 1,4) beim Erhitzen; glänzende, bitter schmeckende Blättchen (aus h. verd. HCl + W.), F. 263—264° unter Zers.; ll. in konz. Mineralsäuren unter Salzbildung; wl. in W., Eg. und A., unl. in Alkali. — HCl -Salz und Sulfat; farblos, werden durch W. sofort zers. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S})_2\text{PtCl}_6$; gelblicher, krystallinischer Nd. — *Anhydro-2,6-bromnitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd* oder *2,6-Bromnitro-1,4-dimethylthioniumchinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NBrS}$ (X.); aus der Anhydroverb. IX. in Eg. und HNO_3 (D. 1,4); gelbe Nadelchen, F. 270—271° unter Zers.; ll. in konz. HCl unter Salzbildung, wl. in A., W., Eg., unl. in Alkali; zers. sich nicht beim Kochen mit W. oder HBr , wohl aber mit HJ unter B. des Nitrobromsulfids XII. — Die Salze werden durch W. auch weniger leicht zers. als die Salze von IX. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NBrS})_2\text{PtCl}_6$; gelber, krystallinischer Nd. — *2,6-Dinitrophenol-4-methylsulfid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (XI.); aus Dinitrodimethylthioniumchinon beim Kochen mit 10 Tln. HBr von 25%. Dunkelrote Nadeln (aus Bzn. oder verd. A.), F. 104—105°; ll. in A., Eg., Bal., l. in Bzn., wl. in W., l. in Alkali u. NH_3 mit roter Farbe. — *Acetylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; gelbe Nadeln (aus Bzn.), F. 129—130°, ll. in A., Bal. und Eg. — Das Sulfid (XI.) geht in Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) über in *2,6-Dinitrophenol-4-methylsulfoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (XIII.); hellgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 150°; ll. in A., Eg. und h. W., l. in Alkali; gibt beim Kochen mit verd. HJ das Sulfid. — *Acetylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; gelbe Nadeln (aus Bal.-Bzn.), F. 137° unter Zers.; all. in A., Eg. u. Bal. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3039—49. 6/7. [27/6.] Marburg. Chem. Inst.) BLOCH.

E. Jungfleisch u. H. Leroux, Über das Lupeol. Beim Studium der Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1218; C. 1906. II. 241) isolierten Vff. u. a. auch *Lupeolcinamat*, klinorhombische Krystalle, $[\alpha]_D$ in 1°/ig. Chloroformlsg. = +50° O'. Das beim Verseifen dieses Esters entstehende *Lupeol*, $[\alpha]_D$ in 2°/ig. Chloroformlsg. = +27° 24', bildet feine, in der Kälte in den üblichen Lösungsmitteln wl. Nadeln, welche beim langsamen Erhitzen bei 212°, beim raschen Erhitzen bei 190—192° schm., im letzteren Falle aber bei

weiterem Erhitzen wieder erstarren, um sich bei 212° von neuem zu verflüssigen. Dieser doppelte F. beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher das Lupeol 1 Mol. W. verliert und in den korrespondierenden KW-stoff, das *Lupeylen*, übergeht. Diese Abspaltung von W. erfolgt langsam bereits bei 130° , rasch zwischen 150 und 160° . Das *Lupeylen* krystallisiert in feinen Nadeln, F. 212° , $[\alpha]_D = +24^{\circ}57'$, l. in Chlf. und Bromoform, unl. in PAe. Bei der Acetylierung des Lupeols bei 170° entsteht an Stelle des zu erwartenden Acetats *Lupeylen*, dagegen gelingt die Benzoylierung durch Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin bei 100° ohne Schwierigkeit.

Vff. erteilen dem Lupeol auf Grund ihrer Analysen und kryoskopischen Bestst. die Formel $C_{30}H_{50}O$. — Die Leichtigkeit des Überganges des Lupeols in *Lupeylen* erklärt auch die Verschiedenheit der Resultate, welche einerseits LIKIERNIK und COHEN, andererseits SACK und TOLLENS bei der Bromierung des Lupeols erhalten haben. Lupeol liefert ein Monosubstitutionsprod. vom F. 183° , *Lupeylen* ein Di-additionsprod. vom F. 160° . — Das Lupeol aus Break oder Djetulung gleicht dem aus Palaquium Treubi. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1435–37. [24/6.]) DÜSTERB.

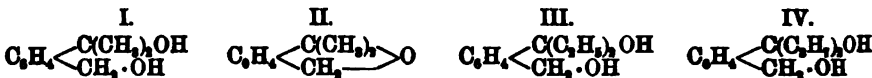
E. Puxeddu, *Einwirkung von Diazoniumsalzen auf das Vanillin*. Hierbei entsteht unter den verschiedensten Bedingungen immer nur eine *Diasoverb.* der Formel: $C_{10}H_{10}O_2N_4$ in einer Ausbeute von oft mehr als 70%. Zur Darst. der Verb. wurden 40 g Anilin mit 130 ccm rauchender HCl u. 200 ccm W. behandelt, in der Kälte mit 200 ccm 20%ig. $NaNO_2$ diazotiert und dann mit einer Lsg. von 30 g Vanillin in 150 ccm 20%ig. NaOH gekuppelt. Dunkelbraune, prismatische Nadelchen (aus konz. Essigsäure u. dann aus verd. A.), F. 122° , ll. in organischen Solvensien, unl. in W., l. in verd. Alkalien zu einer blutroten Fl., unl. in verd. Mineralsäuren. Die Stellung der beiden Azogruppen ließ sich bisher nicht feststellen, sumal auch Reduktionsverss. mit Natriumamalgam, Zinnchlorür u. HCl, sowie Zink und Essigsäure kein Ergebnis lieferten. Mit Phenylhydrazin entstand ein gelbes, noch nicht völlig reines Prod., F. 178° , wahrscheinlich ein Reduktionsprod. (Gas. chim. ital. 37. I. 592–94. 20/6. [1/3.] Cagliari. Allgemeines Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. A. Miers und F. Isaac, *Die spontane Krystallisation binärer Mischungen; Versuche mit Salol und Betol*. Unter der „Übersättigungskurve“ einer binären Mischung verstehen die Vff. diejenige Kurve im Konzentrationstemperaturdiagramm, bei welcher die spontane Krystallisation einer Komponente bei Ausschluß von mechanischer Erschütterung und von Keimwrkg. beginnt. Der tiefste Punkt dieser Kurve wird der „hypertektische“ Punkt genannt. Die Verss. wurden mit *Salol* (Phenylsalicylat, F. = $42,5^{\circ}$) und *Betol* (β -Naphtholsalicylat, F. = 92°) ausgeführt. *Salol* krystallisiert in orthorhombischen Platten, *Betol* in monoklinen Platten, beide Krystalle sind sehr stark doppelbrechend. Die Temperaturen der spontanen Krystallisation der reinen Stoffe wurde zu 33 und 79° gefunden. Die Löslichkeitskurve beider Stoffe wurde dadurch festgestellt, daß je eine abgewogene Mischung geschmolzen u. bei verschiedenen Temperaturen mit einem Krystall geimpft wurde. Je nachdem ob dieser sich auflöste oder Esterung hervorrief, lag die gewählte Temperatur oberhalb oder unterhalb des Gleichgewichtspunktes. Das Eutektikum liegt bei 78% *Salol* und 22% *Betol* und einer Temperatur bei $32,5^{\circ}$. Auch die Übersättigungskurve wurde vollständig aufgenommen, die Einzelheiten der Verss. lassen sich nicht kurz wiedergeben und müssen daher im Original nachgelesen werden. Die Übersättigungskurven sind im allgemeinen, wie dies schon früher für wss. Lsgg. festgestellt worden war, den Löslichkeitskurven parallel. Schließlich wurden auch die Brechungsindices der geschmolzenen u. die Mikrostruktur der erstarrten Mischungen untersucht. Diese letztere ist davon abhängig, ob die Schmelze

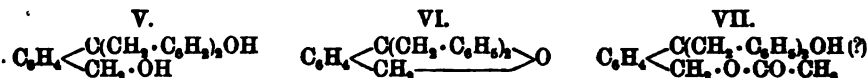
am Gleichgewichtspunkt oder unterhalb desselben erstarrt ist. Es liegt auf der Hand, daß dieser Umstand für geologische Probleme von Wichtigkeit ist. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 322—51. 10/7. [2/5.]) SACKUR.

Alexander Ludwig, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Phthalid*. Anschließend an Arbeiten verschiedener Autoren über das Verhalten der Carbonylgruppe von Phthalimid, Saccharin und Phthalsäureanhydrid bei Einw. von magnesiumorganischen Verbh. hat Vf. das Phthalid in gleicher Hinsicht untersucht. Dasselbe liefert unter Ringsprengung primäre u. zugleich tertiäre Dialkohole, die durch Wasserabspaltung in Benzodihydrofurfuranderivate übergehen. Um die Verwandtschaft letzterer Prodd. mit Phthalid, Phthalsäure etc. zum Ausdruck zu bringen, schlägt Vf. vor, sie als *Phthalanderivate* zu bezeichnen.

Das *Dimethyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O_2$ = I, aus Phthalid u. Methylmagnesiumbromid und Zers. mit Eis, bildet kleine Rhomben aus A., F. 63—64°. — Wird die Zers. nicht durch Eis bewirkt, so erhält man das *Dimethyl- α -benzo- β,β -dehydro- α,α' -furfuran* (*Dimethylphthalan*), $C_{10}H_{12}O$ = II, welches auch durch Dest. des obigen Carbinols bei gewöhnlichem Druck entsteht. Aromatisch nach Terpenen riechendes Öl; Kp. ca. 200°. — *Diäthyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{12}H_{16}O_2$ = III, viereckige Blättchen aus W. + A.; F. 81—82°; ll. in A.; unl. in W. Die rote Lsg. in H_2SO_4 scheidet, in W. gegossen, *Diäthylphthalan* ab; Öl von aromatischem Geruch. — *Diisopropyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{14}H_{20}O_2$ = IV., Kristalle aus A.;

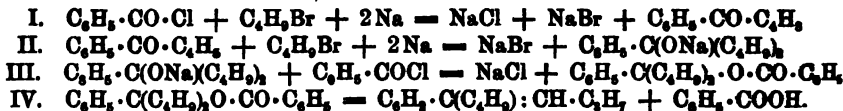


F. 107—108°; wl. in W. Die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb. — *Dibenzyl-o-methylolphenylcarbinol*, $C_{22}H_{22}O_2$ = V., kleine Nadeln aus A.; F. 133—134,5°. Unl. in H_2SO_4 . Liefert beim Erwärmen mit Eg. + konz. HCl *Dibenzylphthalan* (VI.), kleine Rhomben aus W. + A.; F. 88—89°. — *Monoacetylderivat des Dibenzyl-o-methylolphenylcarbinols*



(VII.), entsteht durch Einw. von Acetylchlorid auf das Carbinol. Nadeln aus A.; F. 103—104°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3060—65. 6/7. [15/6.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) STELNER.

Paul Schorigin, *Beiträge zur Kenntnis der Kondensationen, welche durch Natrium bewirkt werden*. Durch *Einw. von Na auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Isobutylbromid* in Bzl. entsteht nicht das erwartete Keton $C_6H_5\cdot CO\cdot C_4H_9$, sondern *Phenylisobutylisopropyläthen*. Für den Verlauf der Rk. nimmt Vf. 4 Phasen an, die durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Die intermediäre B. eines tertiären Alkohols ist wahrscheinlich, weil bei der Einw. von Na auf Benzoesäureäthylester und Isoamylbromid das Phenyläthylcarbinol entsteht. Der Benzoesäureester spaltet sich bei der Dest. gemäß IV. — Bei dem Vers., den tertiären Alkohol $C_{15}H_{24}O$ nach GRIGNARD, aus Isobutylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester herzustellen, wurde Phenylisobutyl-

carbinol erhalten. — *Phenylisobutylisopropyläthen*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Öl; Kp_{760} . 124–126°; Kp_{710} . 110–112°; D^{20}_4 . 0,8731; n_D^{25} . 1,49762; Mol.-Refr. 68,21. Addiert in der Kälte leicht Br. — *Phenyldiisocamylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_{11})_2$, entsteht auch nach GRIGNARD aus Isoamylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester. Sehr dicke, wenig bewegliche Fl. von schwachem Geruch; Kp_{760} . 179–181°; Kp_{710} . 163–165°; unl. in W.; D^{20}_4 . 0,9365; D^{25}_4 . 0,9213; n_D^{25} . 1,49373; Mol.-Refr. 78,89. Bei der Dest. im Vakuum tritt teilweise Spaltung ein unter B. des ungesättigten KW-stoffs $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$, des *Phenylisocamylisobutyläthens*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_{11})_2:\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Dasselbe Prod. erhält man leicht durch Erwärmen von Phenyldiisocamylcarbinol mit Acetanhydrid. Leicht bewegliche Fl. von sehr schwachem Geruch; Kp_{760} . 153–155°; D^{20}_4 . 0,8859; D^{25}_4 . 0,8666; n_D^{25} . 1,49913; Mol.-Ref. 77,98. — Das *Phenylisobutylcarbinol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$, bildet sich aus Isobutylmagnesiumbromid sowohl durch Einw. von Benzoesäuremethylester wie von Benzoylchlorid. Fl. vom Kp_{760} . 121,5–122,5°; D^{20}_4 . 0,9667; D^{25}_4 . 0,9537; n_D^{25} . 1,50327; Mol.-Refr. 51,06. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3111–18. 20/7. [17/8.] Moskau. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochsch.)
STELZNER.

H. O. Jones, *Die Löslichkeit von Stereoisomeren in optisch-aktiven Lösungsmitteln*. Vf. bestimmt die Löslichkeiten von *d*- u. *l*-Campher und *d*- u. *l*-Campher-oxim in reinem Terpent in und von den beiden Oximen in *l*-Amylbromid durch Messung des Drehungsvermögens der Lsg., bei den Lsg. der Campheroxime in Terpent in auch durch Wägen des Rückstandes nach dem Eindampfen. Hierbei werden völlig gleiche Werte für die optischen Antimeren gefunden, auch ist es nicht möglich, *i*-Campher-oxim oder Mandelsäure durch Krystallisation aus Terpent in zu spalten. Das Drehungsvermögen eines aktiven Lösungsmittels wird aber durch die gel. Substanz beeinflusst, worauf Rücksicht genommen werden muß, wenn man aus dem Drehungsvermögen der Lsg. das der gel. Substanz berechnen will. Es zeigt sich dies bereits darin, daß bei dieser Berechnung, falls das Drehungsvermögen des reinen Lösungsmittels eingesetzt wird, für die optischen Antimeren nicht numerisch gleiche Werte gefunden werden. Mischt man gleiche Volumina von Lsg. gleicher Konzentration zweier optischer Antimeren in demselben Lösungsmittel, so kann man das neue Drehungsvermögen des Mittels messen. — 100 g Terpent in lösen bei 18° 8,88 g *d*- oder *l*-Campher-oxim. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 27–29. 6/3. 1907. [26/11.* 1906.] CLARE College.)
FRANZ.

Adolf Baeyer, *Dibenzalacetone und Triphenylmethan*. (IX. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1156; C. 1905. I. 1246.) (Mitbearbeitet von Hans Aickelin.) Nach der neuerdings von GOMBERG (S. 57) wieder vertretenen Ansicht beruht die *Führung der Derivate des Triphenylcarbinols* auf einer chinoiden Umlagerung; es käme also beispielsweise dem Bromid des Tri-*p*-chlortriphenylcarbinols Formel I. und dem Chlorid des Tri-*p*-bromtriphenylcarbinols Formel II. zu. Da



die chinoiden Teile dieser beiden Formeln identisch sind, so müßte bei Zers. der beiden Verb. oder ihrer FeCl_2 -Doppelsalze mit W. in beiden Fällen die gleiche Menge Cl oder Br austreten. Diesbeständige Vers. haben nun ergeben, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr das Bromid des Trichlorderivats ausschließlich Br, und das Chlorid des Tribromderivats ausschließlich Cl abspaltet hiermit ist bewiesen, daß die fraglichen gefärbten Derivate nicht als chinoiden Verb., sondern als halochrome Salze des Triphenylcarbinols aufzufassen sind.

*Tri-*p*-chlortriphenylcarbinolbromid*, $\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$, wurde durch Kochen von Tri-

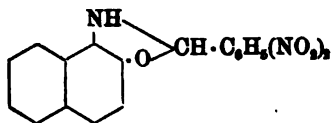
p-chlortriphenylcarbinol mit Acetyl bromid bereitet und krystallisiert aus Lg. in farblosen Nadeln vom F. 148°. — FeCl_2 -Doppelsals, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{Br} \cdot \text{FeCl}_2$, braune Blättchen vom F. 217°, die bei der Zers. mit W. oder NaOH 3 Atome Cl u. 1 Atom Br abgespalten. — FeBr_2 -Doppelsals, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{Br} \cdot \text{FeBr}_2$, im durchfallenden Licht braune, im reflektierten grüne Prismen oder Tafeln vom F. 216°, die an w. W. alles Br, aber kein Cl abgeben. — Dem FeCl_2 -Doppelsals des *Tri-p-bromtriphenylcarbinolchlorids*, $\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3 \cdot \text{FeCl}_2$, einem ziegelroten Krystallpulver vom F. 237°, wird durch W. oder NaOH alles Cl, aber kein Br entzogen. — Das FeCl_2 -Doppelsals des *Tri-p-jodtriphenylcarbinolchlorids*, $\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})_3 \cdot \text{FeCl}_2$, wurde gleichfalls dargestellt; es bildet Krystalle von olivgrüner Oberflächenfarbe, die beim Zerreiben ein rotes Pulver liefern, und scheidet bei der Zers. mit NaOH kein J aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3083—90. 6/7. München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

HENLE

Annie Homer, *Ein neuer gefärbter und fluorescirender Kohlenwasserstoff*. Der unter den Einw.-Prodd. von AlCl_3 auf Naphthalin (S. 600) gefundene KW-stoff $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ wird *Tetramethylerythron* genannt. Er ist sl. in Bzl., Toluol, Xylol, CS_2 , CCl_4 und PAe., sl. in A. und Eg. In diesen Legg. zeigt er starke Fluorescen., u. zwar in den roten, konz. Legg. eine grüne, in verd. gelben Legg. eine blaue. Das Absorptionsspektrum der Legg. zeigt ein Doppelband im Blau und ein Band im Violet; der KW-stoff selbst absorbiert das ganze blaue, grüne und gelbe Licht (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 194—95. 13/6. [11/3.*] Cambridge Newnham College.)

FRANZ

Franz Sachs und Wladimir Brunetti, *Über einige neue Derivate des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*. Zur Charakterisierung der *Aminonaphthole* (vergl. SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3024; C. 1906. II. 1430) wurden die mittels o,p-Dinitrobenzaldehyd zu gewinnenden Benzylidenderivate dargestellt. Die Dinitrobenzylaminonaphthole bildeten sich aus den Komponenten in essigsaurer Lsg. Von den übrigen Benzalverb. unterscheidet sich das Derivat aus 1,2-Aminophenol durch seine Beständigkeit gegen SS., Unlöslichkeit in Alkalien etc.; ihm kommt vielleicht nebenstehende Formel zu. — 2,4-Dinitrobenzal- α -naphthylamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd in Eg. und α -Naphthylamin in 50%ig. Essigsäure erhalten.



Orange-farbene, monokline Prismen aus Eg., F. 201 bis 203°; färbt sich bei 180° rot, ll. in w. Bzl., wl. in A., Ä., PAe.; unl. in W. — 2,4-Dinitrobenzal- β -naphthylamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 197—199°; ll. in Bzl. und Eg.; wl. in A.; swl. in Ä. und PAe.; 1 g l. sich in 40 ccm w. Eg. — 2,4-Dinitrobenzal-7-aminonaphthol (2), $\text{C}_{16}\text{H}_9(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$, aus 7-Aminonaphthol (2); gelbe Nadeln aus Aceton, zers. sich bei 189°; l. in Aceton, Eg., in der Wärme in A., Ä.; wl. in Bzl. u. PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter, in alkoh. Alkalien mit dunkelroter Farbe. — *Methyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Dinitrobenzylaminophenol und Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH gewonnen. Sintert bei 203,5°, schm. bei 206—207°, l. in w. Aceton (1:12), Eg., Chlf., weniger l. in A., swl. in Bzl., Ä., PAe. — 2,4-Dinitrobenzal-4-aminonaphthol (2), $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Rothraune Nadeln aus Eg., schm. bei 216° unter Zers., l. in w. Eg., Aceton, weniger l. in A., wl. in Bzl., Ä., PAe., l. in alkoh. Alkalien mit blauer Farbe. — *Acetat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe, sechseckige Prismen aus Essigester, F. 210°; l. in Eg. und w. Chlf.; wl. in A., Bzl., Ä., PAe. — 2,4-Dinitrobenzal-3-aminonaphthol (2), $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbe Nadeln, schm. bei 204° unter Zers., ll. in Pyridin, in der Wärme in Eg., Bzl. (1:80), Essigester (1:50); l. in alkoh. Alkalien mit rothrauner Farbe. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Färbt sich bei 185°; schm.

bei 243° unter Zers., l. in Essigester (1 : 45), Bzl. (1 : 60), Eg. und Chlf., wl. in A. u. Ä. — *2,4-Dinitrobenzal-5-aminonaphthol* (2), $C_{17}H_{11}O_5N_2$. Orangefarbene Nadeln aus 15 Tln. Essigester; sechseckige Platten aus Nitrobenzol; F. 201° unter Zers., l. in Pyridin und Eg., wl. in A.; l. in alkoh. Alkalien mit dunkelroter Farbe. — *2,4-Dinitrobenzal-5-aminonaphthol* (1), $C_{17}H_{11}O_5N_2$. Tafeln aus Essigester, schm. bei 219°, l. in Essigester (1 : 25), l. in A., Eg., Aceton mit orangeroter, in alkoh. Alkalien mit dunkelvioletter Farbe. — *Verb. $C_{17}H_{11}O_5N_2$ (s. Formel), aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd und 1-Aminonaphthol* (2). F. 201–202° ohne Zers., l. mit gelber Farbe in Pyridin, Aceton, Essigester, in der Wärme in Eg., Bzl., sonst wl.; die Lsg. in alkoh. Alkalien ist farblos. — *2,4-Dinitrobenzal-8-aminonaphthol* (2), $C_{17}H_{11}O_5N_2$. Rot-orangefarbene Krystalle, F. 216° unter Verkohlung; rotgelbe Nadeln aus Bzl., enthalten 1 Mol. Krystallbenzol; l. in Pyridin (dunkelrote Lsg.), in Essigester (1 : 14, orangerot), in Bzl. (1 : 25), in A. (1 : 50), in Ä. (1 : 180); die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zugabe von wenig Alkali violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3230–35. 20/7. [9/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

M. Cloetta, Über Digitoxin und Digalen. Die Abhandlung stellt eine Erwiderung auf die gegen Vf. von KILIANI gerichtete Arbeit (S. 83) vor. Aufrecht wird u. a. vom Vf. gehalten, daß die Digitaliswrkg. gleich zu setzen sei der Digitoxinwrkg. Er führt ferner seine Beobachtungen an, die seine Ansicht von der quantitativen Überführung des krystallisierten Digitoxins in das amorphe erhärten und die Möglichkeit einer dabei sich vollziehenden Addition ausschließen. Einen Grund, von der Formel $C_{41}H_{72-74}O_8$ für Digitoxin abzugehen, bestehe für ihn nicht. Schließlich beharrt Vf. auf seinem Standpunkte bezüglich der Wrkg. der Blätter, die in der Hauptsache auf die Ggw. von Digalen zurückzuführen sei. (Münch. med. Wchschr. 54. 987–98. 15/5. Zürich. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

H. Kiliani, Über Digitoxin. (Vgl. CLOETTA S. 83 u. KILIANI S. 83.) CLOETTA hat behauptet, das krystallisierte Digitoxin habe die Formel $C_{41}H_{74}O_{10}$ und das „Digalen“ die Formel $C_{41}H_{72}O_8$; die „ursprüngliche“ Formel des Digitoxins müsse die letztere sein; „bei der Krystallisation treten 2 Mol. zusammen“, u. durch Überführung des krystallisierten Digitoxins in den amorphen Zustand erleiden dessen Moleküle eine Halbierung, d. h. das Digitoxin soll dadurch zu Digalen werden. Gegen diese Angaben hat sich der Vf. bereits in einer früheren Mitteilung gewandt und sie neuerdings, durch eine Entgegnung CLOETTAS (s. vorst. Ref.) veranlaßt, experimentell nachgeprüft. — Festes Digalen ist im Handel nicht zu beschaffen. — Die Unters. wurden mit einem Digitoxin von MERCK ausgeführt, das im Vakuum 1,3% verlor und im Capillarrohr bei 200° noch fest und weiß blieb. — Angaben über ein Darstellungsverfahren des amorphen Digalens aus krystallisiertem Digitoxin hat CLOETTA nicht gemacht. Chlf.-Lsgg. geben mit Ä. krystallinische Ndd., sind also hierfür nicht geeignet. Ein amorphes Prod. erhält man auf folgende Weise: a. Krystallisiertes Digitoxin wird in 85%ig. A. durch kurzes Aufkochen gelöst, die Lsg. in k. W. gegossen, der amorphe Nd. sofort abfiltriert und möglichst schnell im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet; b. krystallisiertes Digitoxin wird in 85%ig. A. ohne Erwärmen gelöst, die Lsg. in W. gegossen und der Nd. wie oben behandelt. Bei längerem Stehen mit der Fällungsf. nimmt der anfangs gelatinöse Nd. allmählich eine körnig-krystallinische Beschaffenheit an. — Molekulargewichtsbest. für krystallisiertes Digitoxin: Gef. 681, 582 (in Chlf.), 676 (in A.); für amorphes Digitoxin: 507, 501, 515 (in Chlf.); ber. für Digitoxin, $C_{41}H_{74}O_{11}$: 638. — Die Bestat. an dem krystallisierten Digitoxin bestätigen die frühere Angabe des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2457; C. 98. II. 1133), daß so hochmolekulare Substanzen nach der Siedepunktmethode nur schwankende Näherungswerte ergeben. — Glu-

coside, wie das Digitoxin, sind leicht spaltbar; diese Spaltung setzt an der empfindlichsten Stelle des Glucosidmoleküls ein, d. h. es wird Zucker gebildet. Diese B. erfolgt im vorliegenden Fall bereits beim Kochen mit 85%ig. A. nach obigem Verf. a.; die nach a. erhaltene Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. Das amorphe Prod. sintert im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial schon bei 150° und ist auch in Chlf. schwerer l. als dieses. Die Spaltung führt also keineswegs zu der von CLOETTA behaupteten Halbierung des Moleküls; aus $C_{44}H_{84}O_{11}$ wird zunächst ein Molekül mit C_{22} , vielleicht auch Digitoxigenin, $C_{22}H_{42}O_6$, entstehen. Auch die Molekulargewichtsbest. des „amorph gemachten“ Digitoxins widerlegen die Halbierungstheorie CLOETTA's. Sein Material ist wahrscheinlich ein Gemisch von Spaltungsprodd., vielleicht ein hochprozentiges Digitalein, gewesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2996—98. 6/7. [17/6.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Ed. Léger, *Über das Barbaloïn; sein Vorkommen in den meisten Aloesorten; Zusammensetzung und Formel.* Die mit Socaloïn, Curao- oder Ouraloïn, Capaloïn, Jafaloïn, Ugandaloïn, Ferocaloïn, Barbaloïn bezeichneten Aloïne sind sämtlich identisch. Vf. schlägt deshalb vor, diese Bezeichnungen bis auf Barbaloïn fallen zu lassen. Bestiglich des Aloïns der Zanzibaraloe besteht zurzeit eine gewisse Unsicherheit. Während TILDEN dieses Aloïn für identisch mit Socaloïn (Barbaloïn) hält, unterscheidet es sich nach TSCHIRCH u. HOFFBAUER durch seine geringe Löslichkeit in Holzgeist und seinen F. 210—212° von den übrigen Aloïnen. — Weiter verteidigt Vf. die von ihm aufgestellte Barbaloïnformel $C_{21}H_{36}O_6$, für deren Richtigkeit die Spaltung des Barbaloïns, die Best. des Mol.-Gew. des Acetylchlorbarbaloïns u. zahlreiche, durch verschiedene Autoren ausgeführte Analysen sprechen. (Jour. Pharm. et Chim. [8] 25. 513—17. 1/6. [1/5.*]) DÜSTERREICH.

G. Hüfner und E. Gansser, *Über das Molekulargewicht des Oxyhämoglobins.* Vf. versuchten unter Benutzung der SCHLEICHER u. SCHÜLL'schen Diffusionsaloes mit Hilfe des osmotischen Druckes den Beweis für die Größe des Mol.-Gew. des Oxyhämoglobins zu erbringen. Es wurde Rinder- und Pferdehämoglobin benutzt. Die Konzentration der Lsg. wurde spektrophotometrisch bestimmt. Das angewandte Hämoglobin wurde frisch dargestellt, war alkoholfrei und wurde dreimal ohne A. umkrystallisiert. Als Mittelwert wurde für Pferdehämoglobin das Mol.-Gew. 15115, für Rinderhämoglobin 16321 bestimmt. Vf. folgern aus diesen osmotischen Versa., daß das Mol.-Gew. des krystallinisch zu gewinnenden Oxyhämoglobins der bisher ermittelten Größe entspricht, und daß ein Mol. Oxyhämoglobin aus einem Mol. Sauerstoff und einem Mol. Hämoglobin zusammengesetzt ist. Ob die Mol.-Gew. des Pferde- und Rinderhämoglobins voneinander verschieden sind, ist noch zweifelhaft. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1907. 209—16. [30/7.]) BRAHM.

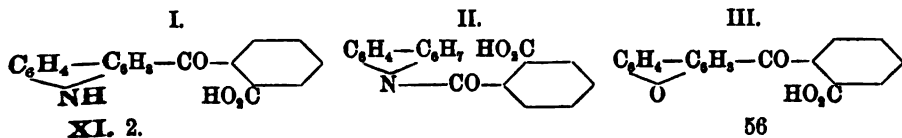
I. Szreter, *Oxydation des Oxyhämoglobins.* Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Oxyhämoglobin mit H_2O_2 tritt unter schwacher CO_2 -Entw. Entfärbung ein, und man erhält eine weiße, amorphe, sehr hygroskopische Substanz, die bei der Bismutrotfärbung zeigt. Sie ist l. in W. und starken SS. und koaguliert nicht in der Wärme. A. fällt sie in farblosen Flocken, ebenso Neutralsalze, Ferrocyankalium, Metaphosphorsäure und Alkaloidreagenzien. Die Substanz enthält Fe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 203—5. [16/7.*]) LÖB.

Julius Schmidt und Richard Schall, *Über Dihydrocarbasol.* Durch Reduktion von Carbasol mit Na und siedendem Amylalkohol entsteht, außer dem bereits von ZANETTI auf dem gleichen Wege erhaltenen Tetrahydrocarbasol, auch

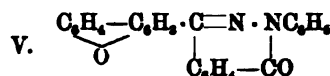
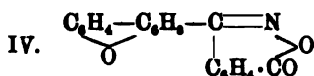
das letzte noch unbekannte Hydrierungsprodukt, das *Dihydrocarbazol*, $C_{12}H_{11}N$. Wegen seiner großen Ähnlichkeit mit dem Carbazol ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Hydrierung nicht im Pyrrol-, sondern im Benzolkern stattgefunden hat, und zwar wahrscheinlich in 1 u. 4, wie sich durch Berücksichtigung der THIELEschen Theorie über konjugierte Systeme von Restvalenzen ergibt. Zur sicheren Unterscheidung des Dihydrocarbazols vom Carbazol eignen sich, neben den Nitraten, besonders die Nitrosoverbind. — Nach der Analyse scheint das Dihydrocarbazol nicht als solches, sondern mit Carbazol in Form von Mischkrystallen, $C_{12}H_9N \cdot C_{12}H_{11}N$, vorzuliegen. Das Prod. bildet Blättchen aus Toluol von konstantem F. 228—229° (Carbazol, F. 245—246°); Kp. 337—338°. — Pikrat, $C_{12}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, braunrote Nadeln aus h. Bzl.; erweicht bei 165°; F. 179—180°. — Das *Pikrat des Carbazols* bildet feurigrote Nadeln vom F. 186—187°. — *Nitrosodihydrocarbazol*, $C_{12}H_{10}ON$, durch Behandeln von Dihydrocarbazol in Ä. u. 30%ig. Essigsäure mit Natriumnitrit. Mkr., verfilzte, goldgelbe Nadeln aus k. A. durch W.; erweicht bei 65°; F. 72—73° unter lebhafter Zers. Schon beim Erwärmen mit A. auf 50° tritt unter lebhafter Gasentw. Rückbildung von Carbazol ein. Wegen dieser leichten Zersetzung gelang die Darst. eines Acetyl-, bezw. Benzoylderivates nicht. — Das *Nitrosocarbazol* dagegen schm. erst bei 82° und zers. sich noch nicht bei 100°. — Die Reduktion des Dihydrocarbazols zu *Hexahydrocarbazol* mit HJ und P vollzieht sich leichter als die des Carbazols. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3225—30. 20/7. [4/7.] Stuttgart. Lab. f. allg. Chem. an d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Rudolf Stümmer, Über die Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phthalsäureanhydrid. (Vgl. GOLDSCHMIEDT u. LIPSCHITZ, Monatshefte f. Chemie 25. 1164; C. 1905. I. 362.) Übergießt man 10 g fein zerriebenes Phthalsäureanhydrid und 10 g (= 0,9 Mol.) Carbazol mit $1\frac{1}{2}$ l reinem CS_2 und trägt in das Gelöste allmählich 15 g $AlCl_3$ ein, so entsteht nicht die erwartete *Carbazol-o-ketobenzoessäure* (I.) (diese ist vermutlich die S., die bei einem Vers. angetroffen worden ist; sie bildete Krystalle vom F. 312°, die swl. sind in A. und mit k. konz. H_2SO_4 starke Rotfärbung geben, welche beim Verdünnen mit W. über Violett und Blau umschlägt), sondern *N-Carbonylcarbazol-o-benzoessäure* oder *Di-o-diphenylenphthalamidsäure*, $C_{20}H_{13}O_4N$ (II.); weiße, rhombische Tafeln (aus A.), sintert über 150°, ist bei 190° ganz flüssig und zers. in die Komponenten; ll. in Methylalkohol, A. und Bzl., in konz. H_2SO_4 beim Erhitzen unter schwacher Rosafärbung. Die h. Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit 1 Tropfen HNO_3 keine, die k. Lsg. schwache Färbung; die mit einer Spur W. versetzte Lsg. in k. H_2SO_4 gibt mit HNO_3 Grünfärbung, beim Erhitzen die Carbazolrk.; wird beim Umkrystallisieren aus h. Eg. in die Komponenten gespalten. Ag-Salz; amorph, zers. sich bei 146°. — *Methylester*, $C_{21}H_{15}O_4N$; kleine Krystalle, F. 194—201° unter Zers.; ll. in Methylalkohol, A., Ä. und Chlf.; l. in k. konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — *Amid*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$; man verwandelt die S. mittels Thionylchlorid in das Chlorid und behandelt dieses mit konz. NH_3 . Weiße Täfelchen (aus Pyridin), bräunen sich bei 200°, F. 235 bis 238° unter Zers.; gibt mit k. konz. H_2SO_4 schwache Blaufärbung, die auf Zusatz von 1 Tropfen HNO_3 sehr intensiv wird.

Aus 20 g Phthalsäureanhydrid, 20 g Biphenylenoxyd bei 30-stünd. Kochen mit PAe. (Kp. über 60°) unter Eintragen von 25 g $AlCl_3$ entsteht *Biphenylenoxydketo-o-benzoessäure*, $C_{20}H_{13}O_4$ (III.); farblose Täfelchen (aus Methylalkohol),

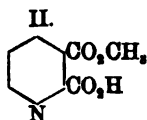
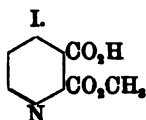


F. 208—210°, ll. in A., Bzl., Xylol und Chlf., l. in Amylalkohol; gibt mit k. konz. H_2SO_4 dunkelbordeauxrote Farbe, die beim Verdünnen verschwindet. — Na-Salz; glitzernde Kryställchen, wl. $C_{20}H_{11}O_4Ag$; weiß. — Die S. gibt mit Thionylchlorid das Chlorid (hellbraun) und dieses mit konz. NH_3 das Amid, $C_{20}H_{11}O_4N$; weißes Pulver, F. 115—118°; ll. in A., Bzl., Pyridin und Eg.; l. in k. konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe. — Aus der S. entstehen zwei isomere *Methylester*, $C_{21}H_{11}O_4$; aus dem Ag-Salz und Methyljodid, sowie bei der Esterifizierung mittels Methylalkohol und H_2SO_4 oder mittels PCl_5 entsteht ein Methylester vom F. 99—103°; flache, spitzenrhombische Täfelchen (aus Methylalkohol); ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter, gelbstichiger Farbe, die bei längerem Stehen dunkelbordeauxrot wird. Aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten Chlorid und Methylalkohol entsteht ein isomeres Methylester, der ein weißes Pulver vorstellt, bei 55° sintert, bei 72—105° schmilzt, ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Ä., Aceton, Eg., Bzl. und Homologen, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelbordeauxroter Farbe wie die S. ist, durch H_2SO_4 also rasch verseift wird. — Aus 1 Mol. der S., 2 Mol. $NH_4OH \cdot HCl$ und 5 Mol. KOH beim Kochen entsteht das *Oximanhydrid* der S., $C_{20}H_{11}O_5N$ (IV.); farblose Nadeln (aus A.), F. 203—206°; ll. in Methylalkohol, A.,



Eg. und Bzl., aus der alkoh. Lsg. der S. und Phenylhydrazin beim Kochen das *Phenylhydrasonanhydrid*, $C_{20}H_{11}O_4N_2$ (V.); farblose, vierseitig begrenzte Tafeln mit spitzen Winkeln (aus Eg.), F. 221—223°, unl. in Na_2CO_3 ; l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe. (Monatshefte f. Chemie 28. 411—22. 31/5. [28/2.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Alfred Kirpal, Leitfähigkeitmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure. *Chinolinsäure- α -methylester* (I.); Krystalle (aus W.); verliert bei 100° Krystallwasser und hat dann F. 123°; $K = 0,265$. — *Chinolinsäure- β -methylester* (II.) (vgl. KIRPAL, Monatshefte f. Chemie 27. 363; C. 1906. II. 799;



Krystalle (aus Bzl.), F. 106°; $K = 0,138$. — *Cinchomeronsäure- γ -methylester*; ist Hauptprod. bei Einw. von Methylalkohol auf Cinchomeronsäureanhydrid; Krystalle (aus W.), F. 172°; $K = 0,0665$. — *Cinchomeronsäure- β -methylester*; ist Hauptprod. bei der halbseitigen Verseifung einer alkoh. Lsg.

des Neutralesters mit Kali; Krystalle (aus Methylalkohol), F. 182°; $K = 0,0665$. — Die gefundenen K-Werte für die Chinolinsäure- α - und - β -methylester stimmen in gewisser Beziehung mit denen für die bezüglich der freien CO_2H -Gruppe analog konstituierten Nicotin- und Picolinsäure überein. Nach WEGSCHEIDERS Bezeichnung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4329; C. 1903. I. 318) müßte man den Chinolinsäure- α -methylester, weil er seine schwächere Carboxylgruppe verestert hat, als b-Estersäure, den dazu isomeren als a-Estersäure bezeichnen. Bei der Anlagerung von Methylalkohol an Chinolinsäureanhydrid sollte man erwarten, daß die hauptsächlichste Anlagerung beim stärkeren Carboxyl erfolgt, also vorwiegend a-Estersäure (β -Methylester) ergibt; tatsächlich entsteht diese jedoch nur in geringer Menge, Hauptprod. ist b-Estersäure; das völlige Verschwinden des Einflusses der starken Carboxylgruppe bei der Esterbildung hat vielleicht seinen Grund im N des Kernes. — Bei den Cinchomeronsäureestern versagt die Nomenklatur WEGSCHEIDERS, da beide Estersäuren (ähnlich der Nicotin- und Isonicotinsäure) dieselben K-Werte haben. Man sollte daraufhin auch annehmen, daß bei der Aufspaltung des Anhy-

drids gleiche Mengen der Ester entstehen, was jedoch (vgl. oben) nicht der Fall ist; es beeinflussen daher auch hier Konstitutionseinflüsse den Verlauf der Esterbildung (wohl gleichfalls der N im Ring). (Monatshefte f. Chemie 28. 439—46. 31/5. [14/3.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

Wilhelm Koenigs, Über partiell (4-fach) hydrierte Pyridinbasen. (Mittellung von C. Bernhart u. J. Ibele.) In Fortsetzung früherer Verss. (KÖNIGS, BERNHART, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3042. 3928; C. 1905. II. 1347; 1906. I. 193) haben Vf. auch das β -Äthylpyridin und das *s*-Trimethylpyridin mit Na und A. reduziert. Ersteres liefert, neben einem Tetrahydroderivat, überwiegend Hexahydro- β -äthylpyridin, letzteres fast nur Hexahydroprod. Die bisher gesammelten Erfahrungen lassen indessen noch keine Entscheidung darüber zu, wie weit die angewandte Reduktionsmethode zur Gewinnung vierfach hydrierter Pyridinbasen einer Verallgemeinerung fähig ist. In den Tetrahydroderivaten scheinen sekundäre Basen vorzuliegen. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der ungesättigten Basen gegen Reduktionsmittel. — Verss., vom Tetrahydroaldehydkollidindibromid durch HBr-Abspaltung zu einem Dihydroaldehydkollidin zu gelangen, waren erfolglos. Beim Kochen mit W. werden in genannter Verb. die beiden Br-Atome durch Hydroxyl ersetzt. — Eine Aufspaltung des Pyridinringes, wie sie bei der Benzoylierung des Δ^2 -Tetrahydro- α -picolins stattfindet, tritt beim Tetrahydroaldehydkollidin nicht ein. — Eine Verbesserung der Darst. der Tetrahydropyridinbasen durch Anwendung von Methylalkohol und Na, bezw. Natriumamalgam und W. war nicht zu erreichen.

Tetrahydro- β -äthylpyridindibromid; das HBr-Salz, $C_7H_{11}NBr_2 \cdot HBr$, entsteht durch Behandeln des HBr-Salzes des Reduktionsprod. von β -Äthylpyridin mit Br in Chlf. unter Kühlung und bildet Nadelchen aus h. A.; F. 173° unter stürmischer Zers.; wl. in Chlf.; fast unl. in Essigester. — Durch Einw. von Natriumnitrit auf die Lösung in verd. H_2SO_4 entsteht *Nitroso-4-tetrahydro- β -äthylpyridindibromid*, $C_7H_{11}ON_2Br_2$, Prismen aus Ä. bei langsamem Verdunsten; F. 90—91°. — Die Mutterlaugen des HBr-Salzes des Tetrahydro- β -äthylpyridindibromids liefern neben dieser Nitrosoverb. auch ein harziges Prod. Wird dieses mit konz. HBr eingedampft, so erhält man aus Methylalkohol durch Ä. das HBr-Salz der Verb. $C_7H_{11}NBr_2$. Nadelchen; F. 195° unter Zers.; sl. in Methylalkohol und W.; wl. in Ä.; swl. in Chlf. — *Hexahydro- β -äthylpyridin*, Kp_{720} . 148—150°; HCl-Salz, F. 145—146°. — HBr-Salz, F. 130—131°. — *Tetrahydro- β -äthylpyridin*, $C_7H_{11}N$, durch Reduktion des Dibromids mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 ; Öl von piperidinähnlichem Geruch; $Kp_{714.5}$. 157—159°; sl. in W. — HCl-Salz, krystallinisch; all.; sehr hygroskopisch. — HBr-Salz, harzig. — $(C_7H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, Krystalle aus verd. HCl; F. 164—165° unter Zers.; swl. in Ä. — Das Au-Salz bildet leicht zersetzliche Prismen; F. 89° nach vorherigem Sintern. — Pikrat, Nadelchen; F. 123—125°; ll. im Ä. — Saures weinsaures Salz, $C_7H_{11}N \cdot C_4H_4O_6$, Täfelchen aus Ä.; F. 134°. — HBr-Salz des *Hexahydro-s-trimethylpyridins*, gereinigt durch Fällen der Lsg. in Ä. mit Essigäther; schm. noch nicht bei 270°. — *Isomeres bromwasserstoffsäures Hexahydro-s-trimethylpyridin*, $C_8H_{13}NBr$, Nadelchen; F. 204—209°; ll. — *Kopellidin*, durch 15—16-stdg. Erhitzen von Tetrahydroaldehydkollidin mit HJ und P auf ca. 220°. — HBr-Salz, Nadelchen aus Bzl.; F. 174—175°. — HCl-Salz, Nadelchen aus Ä. und Essigäther; F. 173—174°. — *Tetrahydroaldehydkollidindibromid*, F. 107—108°. — *Aldehydkollidin*, $C_8H_{11}N$, entsteht durch Erwärmen des HBr-Salzes der vorigen Verb. mit 50%iger Essigsäure und Silberacetat oder durch Kochen mit Eg., Natriumacetat und Br, sowie beim Erhitzen für sich bis zum F. — $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; F. 180—181°. — Goldsalz, Nadelchen; F. unscharf 193°. — Pikrat, Nadelchen aus Essigäther oder W.; F. 164—165°. — *Hexahydrodioxyaldehydkollidin*, $C_8H_{11}O_2N$,

durch 12-std. Kochen von Tetrahydroaldehydkollidindibromid in W. und Behandeln mit NaOH; Nadelchen aus Ä.; F. 155°; sublimiert unzerr.; all. in W. und A.; l. in Chlf.; wl. in Bzl. — HBr-Salz, Nadelchen aus A. und Essigäther; F. 180—181°. — $C_9H_{11}O_2N \cdot HCl$, Krystallpulver aus A. und Essigäther; F. 200—201°; ll. in W. und A.; fast unl. in Chlf. — Pikrat, Gold- und Platinsalz sind all. in W. — *N*- β -Naphthalinsulfotetrahydroaldehydkollidin, $C_{19}H_{21}O_2NS$, durch 12—14-std. Schütteln von Tetrahydroaldehydkollidin mit 20%iger NaOH und β -Naphthalinsulfocchlorid in Ä. Sternförmig angeordnete Blättchen aus Ä. + Lg. bei langsamem Verdunsten. F. 71—72°; ll. in A. und Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3199—3210. 20/7. [19/6.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

F. Buckney, *Eine optisch-aktive Tetrahydrochinolinverbindung*. Durch fraktionierte Krystallisation des *Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonates* gelang zum ersten Male die Spaltung einer asymm. Verb. in die aktiven Komponenten für den Fall, daß die Aktivität durch ein N eines Ringes bedingt ist (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1838; C. 1905. II. 27). — *Allylkairoliniumjodid* entsteht aus molekularen Mengen Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) und Allyljodid in der Kälte; es bildet gelbe Prismen aus Essigester, F. 130°. — Beim Erwärmen in Aceton mit Silber-d-bromcamphersulfonat erhält man *Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, Krystalle, ll. in Aceton und Essigester, wl. in Toluol. Wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester mit wenig Toluol ergibt zwei Arten von Krystallen, die mechanisch getrennt werden können: *l-Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{23}O_4NBrS$, farblose Krystalle aus Essigester, F. 164°, wl. in Essigester; $[\alpha]_D = 39,16^\circ$ (0,1610 g in 17,123 g wss. Lsg.), $[M]_D = 195^\circ$; $[M]_D$ für das basische Ion berechnet = ca. -75° . — *d-Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{23}O_4NBrS$, Nadeln aus einem Gemisch von Essigester u. Toluol, F. 153,5°, ll. in Essigester; $[\alpha]_D = 68,6^\circ$ (0,1678 g in 17,457 g der wss. Lsg.); $[M]_D = 342^\circ$; $[M]_D$ für das basische Ion = $+72^\circ$. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 177—78. 13/6. [11/3.]* Sidney. Sussex College.) FRANZ.

Vittorio Pavesi, *Nochmals über das Aporhein und die anderen Alkaloide von Papaver dubium*. In Ergänzung und Berichtigung der früheren Angaben (C. 1905. I. 826; 1906. I. 690) macht Vf. folgende Mitteilungen: Die Alkaloidmenge in den Organen von Papaver dubium schwankt je nach den äußeren Bedingungen von 0,004—0,025%. Die Extraktion des getrockneten Materiales geschah mit w. 95%ig. A. Das freie Aporhein, $C_{18}H_{16}O_2N$, bildet eine farblose, harzähnliche, amorphe, weiche, allmählich erhärtende M., die entgegen früheren Angaben nicht zu krystallisieren vermag; all. in Ä., Chlf., CS_2 , PAe., A., swl. in W. u. Alkalien. Salze des Aporheins: Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}O_2NHCl$, kleine Krystalle (aus W. oder A.), bei 215° sich zerr. und anscheinend bei 230° schm., im trockenen CO_2 -Strom bei 220—240° sublimierbar; 1 Tl. Salz l. in 650 Tln. W. von 0°, bzw. 20 Tln. sd. W., zl. in w. 95%ig. A. Neutrales Sulfat, weiße Nadelchen. Nitrat, farblose Nadelchen, wl. in k., zl. in w. W. Acetat, Nadelchen, mit W. sich leicht zerr. Pt-Salz, $(C_{18}H_{16}O_2NHCl)_2PtCl_6$, rhombische Täfelchen. Die Salze von Aporhein werden durch die meisten Alkaloidreaktive gefällt, charakteristisch ist das Verhalten des Aporheins und seiner Salze (mit Ausnahme des Nitrats) gegen: a) H_2SO_4 , D. 1,84: zuerst farblose, dann gelbe Lsg., b) gegen Formaldehyd: hellblaue, dann fast schwarze Färbung, c) FRÖHDES Reaktiv (0,1 g Ammoniummolybdat in 10 ccm konz. H_2SO_4): schwärzviolette Färbung, und d) HNO_3 , D. 1,5 (auch das Nitrat): violette, dann blutrote und schließlich gelbe Färbung. Das in verd. H_2SO_4 gel. Aporhein reduziert rasch $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. 1%ig. Lsgg. des Chlorhydrats bleiben, vor Licht geschützt, farblos, färben sich am Sonnenlicht braun. Beim Ausschütteln

einer 14 Tage insolierten Chlorhydratlsg. mit Ä. wurde eine von Aporhein verschiedene Base, *Aporhegenin*, weiße Nadelchen, erhalten, das mit Formaldehyd eine graue und mit FRÖHDEs Reaktiv eine gelbgrüne Färbung gibt. — *Aporheidin*. Diese Base bildet sich aus dem Aporhein durch w. verd. HCl und begleitet offenbar das letztere Alkaloid im Milchsafte von *Papaver dubium*. Feine weiße Nadelchen (aus A.), F. 124—125°, die bei Tierverss. sich als ungiftig erwiesen. Aporheidin gibt mit konz. H₂SO₄ eine zunächst farblose, dann schwach violette Lsg., mit FRÖHDEs Reaktiv eine braune, mit Formaldehyd eine rotbraune und mit HNO₃, D. 1,5, eine gelbliche Färbung. PtCl₄ gibt einen flockigen, aus nadelförmigen Kryställchen bestehenden Nd. (Gaz. chim. ital. 37. I. 629—36. 20/6. [Jan.] Piacenza.) ROTH-Cöthen.

E. G. Willcock u. W. B. Hardy, *Vorläufige Mitteilung über die Anwesenheit des Phosphors in krystallisiertem Eiereiweiß*. Der von OSBORNE u. CAMPBELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 422; C. 1900. II. 539) im Hühnereiweiß nachgewiesene Phosphor ist ein integrierender Bestandteil der Proteidmolekel. Er ist nach dem Unlöslichmachen des Proteids durch Behandlung mit A. weder durch 50%ig. Essigsäure, noch durch schwach saure Kochsalzlsg. zu entfernen; da er nur beim Veraschen in Ggw. von KNO₃ u. K₂CO₃ nicht aber in der reinen Asche nachzuweisen ist, so muß er organisch gebunden sein. Der P-Gehalt verschiedener Präparate beträgt im Mittel 0,13%. Aus dieser Zahl und dem von HOPKINS ermittelten S-Gehalt von 1,57% berechnet sich das atomistische Verhältnis: 128 : 1 P und ein Mol.-Gew. von 23800 für das Proteid. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 119—20. 6/3. [20/2.] Newnham Coll., GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ.

W. B. Hardy, *Über Globuline*. Vf. wiederholt seine früheren Mitteilungen (Journ. of Physiol. 33. 251; C. 1906. I. 688) und gibt weiter Viscositätsmessungen. Mit wachsender Konzentration wächst die Viscosität; aber der Zuwachs ist viel größer für Alkaliglobulin, als für Säureglobulin, und für dieses größer als für Saloglobuline. In Lsgg. von letzteren sind keine Proteinionen; dabei ist ihre Viscosität geringer, als in den beiden anderen Lsgg., die Ionen enthalten. In Säureglobulin ist die Ionenkonzentration geringer, als in Alkaliglobulin. Vf. findet für 7,59 g Globulin im Liter die Viscositätswerte: W. = 1, MgSO₄-Globulin 4,66, HCl-Globulin = 15,5, NaOH-Globulin = 67,9, so daß die innere Reibung mit der Proteinionenkonzentration wächst. Die Darlegung und Diskussion der Lösungsverhältnisse der Globuline in Diagrammen, welche Vf. anfügt, entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 413—26. 8/7. [9/4.]) LÖB.

Georges Dreyer und Olav Hanssen, *Über die Koagulation der Eiweißstoffe durch die Wirkung des ultravioletten Lichtes und des Radiums*. Vf. stellen folgendes fest: 1. Serumalbumin und Eialbumin koagulieren bei langer Bestrahlung mit intensivem, ultraviolettem Licht (Eisen- oder Silberelektrodenlichtbogen); stärker in saurer, schwächer in alkal. oder neutraler Lösung. Globulin koaguliert am leichtesten. — 2. Fibrinogen bleibt klar in Lsg. und gerinnt nach der Bestrahlung auch beim Erwärmen merklich weniger. — 3. Pferdeserum koaguliert nur schwach, bei Zusatz von Eg. bis zur schwach sauren Rk. besser. — 4. Syntonin koaguliert nicht. — 5. Ebenso wenig Pepton, dessen Lsg. sich färbt. Casein verhält sich ebenso. — 6. Vitellin koaguliert am stärksten, fällt quantitativ aus. — 7. Eine braune Lecithinlsg. entfärbt sich und bleibt klar.

Bei Bestrahlung der koagulierenden Lsgg. in flachen Schalen bilden sich Eiweißhäute von mit der Natur der Substanz wechselnder Dicke. Das Vitellin koaguliert auch unter der Einw. der Ra-Strahlen. Globulin, Fibrinogen, Lsgg. von Ricin, Trypsin, Agglutin zeigen dieses Verhalten nicht, obgleich die

Fähigkeit der letzteren, Blut und Bakterien zu agglutinieren oder enzymatisch zu wirken, durch Ra-Strahlen herabgesetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 234—36. 22/7.)

LOB.

Physiologische Chemie.

A. Heffter, *Die reduzierenden Bestandteile der Zelle*. Der Vf. nimmt zwei verschieden verlaufende *Reduktionsprozesse in den Geweben* an, nämlich Reduktionen, die durch Cyanwasserstoff gehemmt werden (Reduktion von Nitraten u. von Nitrobenzol) und solche, die durch HCN nicht gehemmt werden (Reduktion von Farbstoffen, von S zu H_2S , von Arsensäure zu arseniger S., von Kakodylsäure zu Kakodyl). In der vorliegenden Abhandlung betrachtet der Vf. nur die letztere Gruppe und beabsichtigt, die für das Ovalbumin (HEFFTER u. HAUSMANN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 213; C. 1904. I. 1014) angenommene Erklärung der Reduktionswirkung auch auf die in den Geweben u. Zellen verlaufenden Reduktionsprozesse auszudehnen.

Über die reduzierenden Eigenschaften des Cysteins. Cystein, Thioglykolsäure, α - u. β -Thiomilchsäure geben den H ihrer SH-Gruppe an S oder den Luftsauerstoff ab. Cystein aus Menschenhaarcystin reduziert S schon bei gewöhnlicher Temperatur erheblich, Cystein aus Pferdehaarcystin erst bei 35—40°. Menschenhaarcystin besteht vorwiegend aus Nadelcystin und ist zum Teil in die Racemform übergegangen, Pferdehaarcystin ist reines Tafelcystin. Rac. Cystein hat also ein leichter bewegliches H-Atom, als die l-Verb. In der Tat reagiert r-Cystein sehr prompt mit S, ist also leichter autoxydabel als l-Cystein. r-Cystein spaltet auch, im Gegensatz zu l-Cystein, beim Kochen der wss. Lsg. leicht H_2S ab. Aus alledem schließt der Vf., daß die reduzierende Wrkg. auf S, d. h. die Beweglichkeit des reagierenden H-Atoms, von der räumlichen Konfiguration beeinflußt werden kann. Cystein verliert unter den Bedingungen der Säurespaltung des Eiweiß, gleichwie Ovalbumin seine reduzierende Wrkg.; das gleiche geschieht bei Einw. von Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, Br, J) auf Cystein, Thiomilchsäure und Thioglykolsäure einerseits, auf Ovalbumin und reduzierende Bestandteile der Gewebe andererseits. Die genannten SH-Verbb. üben gleiche Reduktionen aus wie die von Organen oder Organ- und Zellextrakten bekannten; sie reduzieren Arsensäure zu arseniger S., Jodate zu Jodiden, Tellurite u. Tellurate zu Te, Selenite u. Selenate zu Se, $HgCl$ zu Hg, Kakodylsäure zu Kakodyl, Pikrinsäure zu den auch im Organismus und durch Bakterienwrkg. entstehenden Körpern, der Aminoverb. (nachgewiesen mittels des rotviolettten Azofarbstoffs) dem Phenol und dem roten Farbstoff; sie reduzieren den Blutfarbstoff, Methylenblau, Indigoschwefelsäure, Guajacblau, nicht aber Nitrate, Nitrobenzol u. Nitrobenzaldehyd. Diese Beobachtungen zeigen, daß zwischen den reduzierenden Eigenschaften gewisser Sulfhydrylverbb., besonders des Cysteins, und denen der tierischen und pflanzlichen Zellen (z. B. Leberbrei oder Hefeextrakt) weitgehende Analogien bestehen. Auch haben die SH-Verbb. mit den reduzierenden Bestandteilen der Gewebe gemeinsam, daß sie mehr oder weniger leicht autoxydabel sind. Will man die reduzierenden Eigenschaften der Gewebe als Wirkungen von Reduktasen oder Hydrogenasen auffassen, so ist das Cystein geradezu das Modell eines reduzierenden Fermentes.

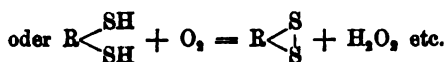
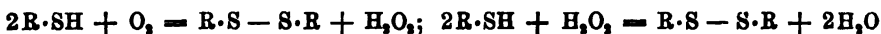
Der Nachweis von Sulfhydrylgruppen in den Geweben. Zu diesem Nachweis benutzte der Vf. Nitroprussidnatrium (vgl. MÖRNER, Nachweis des Cysteins, Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 611; C. 1900. I. 46). Von SH-Verbb. reagierten mit ihm positiv (d. h. gaben in alkal. Lsg. ähnliche Purpurfärbung wie Alkalialfide) Äthylmercaptan, Thioglykolsäure, α - u. β -Thiomilchsäure, Cystein, Thiophenol u.

Benzylmercaptan, negativ verhielten sich Rhodanwasserstoff, reine Thioessigsäure und Thiobenzoessäure. Mit der Eigenschaft, die Nitroprussidrk. zu geben, geht parallel das Vermögen, reduzierende Wirkungen auszuüben. Die *Nitroprussidrk.* ist also *zum Nachweis von reduzierenden Sulfhydrylgruppen* allgemein brauchbar. Überträgt man diese Prüfung auf reduzierende Zellextrakte, so findet man, daß ein wss. Extrakt von Acetondauerhefe (der alle reduzierenden Eigenschaften des „*Philothions*“ zeigte), von Niere und Leber die Rk. gibt; daß man ferner, wenn man frische Schnittflächen der Organe selbst mit NH_3 u. dann mit verd. Nitroprussidnatriumlg. bestreicht, starke Rk. bei Leber, quergestreiftem Muskel, Nieren- und Nebennierenmark, Gehirn und Darmschleimhaut, schwache Rk. bei Nierenrinde, Herzmuskel, Lunge, Unterhautszellgewebe und Aortenendothel eines Kaninchens erhält. Bei Ggw. von Luft oder Oxydationsmitteln fällt die Rk. negativ aus. Es kommen also in einer großen Anzahl *tierischer Organe*, bes. solcher mit starkem Reduktionsvermögen, Substanzen vor, die sich gegen *Nitroprussidnatrium* wie SH-Verbb. verhalten. — Die anderen in Betracht kommenden Bestandteile der Gewebe, Aceton u. Kreatinin, geben nicht die gleiche Rk. Von Eiweißkörpern geben die mit S nicht reagierenden, wie Serumweiß, Fibrin, Erythrocytogen, Keratin u. Witte's Pepton negative Nitroprussidrk., das mit S reagierende Ovalbumin (in Flockenform) positive Rk. Behandlung des Ovalbumins mit S bringt die Nitroprussidrk. zum Verschwinden. Es zeigt sich also wieder ein ganz paralleles Verhalten der SH-Verbb. einerseits u. der reduzierenden Eiweißkörper u. Gewebestandteile andererseits: Die Nitroprussidrk. und die Reduktion des S sind gleichzeitig vorhanden und verschwinden gleichzeitig durch Oxydation.

Umwandlung nicht reduzierender Eiweißkörper in reduzierende. Nicht reduzierende Eiweißkörper enthalten den S wahrscheinlich in cystinartiger Bindung, $\text{R}\cdot\text{S} - \text{S}\cdot\text{R}$; man kann unter Vermeidung stärkerer H- oder OH-Ionenkonzentrationen solche *Disulfide* in Sulfhydrylverbb. umwandeln mittels 10%iger *Natriumsulfidlg.* Wurden die mit S nicht reagierenden Eiweißkörper mit Na_2SO_3 reduziert, so zeigten nunmehr ebenfalls keine Rk. mit S (u. auch mit Nitroprussidnatrium) Gelatine, Casein, Erythrocytogen u. Fibrin, starke oder deutliche Rk. mit S (oder Nitroprussidnatrium) gaben oxydiertes Ovalbumin, Serumglobulin und Witte-pepton, schwache Rk. gab Keratin. Diese Reduktionsverss. weisen wiederum auf die Analogie im Verhalten der Eiweißkörper und der Sulfhydrylverbb. hin.

Das quantitative Verhältnis der H_2S -Bildung durch Eiweiß. Durch Versuche mit krystall. Ovalbumin und Schwefel stellte Vf. neuerdings fest, daß die H_2S -Bildung analog wie bei den SH-Verbb. ein zeitlich beschränkter Vorgang ist und in bestimmten Gewichtsverhältnissen zur Menge des angewandten Eiweißkörpers stattfindet; sie ist also nicht als katalytische Rk. zwischen H_2O u. S (Ansicht SCHMIEDEBERG's), sondern als chemische Umsetzung zwischen S und Eiweißkörper aufzufassen.

Der leicht bewegliche Wasserstoff übt nicht nur starke Reduktionswirkung aus, er ist auch fähig, sich mit molekularem Sauerstoff zu verbinden. Daher sind die Sulfhydrylverbb. der Gewebe autoxydabel. Hierdurch ist wenigstens teilweise die Sauerstoffaffinität der Zellen zu erklären, andererseits die Möglichkeit der *Wasserstoffperoxydbildung* gegeben:



Die Sulfhydrylverbb. gehörten nach der Klassifikation von ENGLER u. WEISSBERG zu den Pseudoxydasen.

Faßt man die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich der Nachweis, 1., daß alle Reduktionen, die durch Cyanwasserstoff nicht gehemmt werden, durch den labilen Wasserstoff von Sulhydrilverb. ausführbar sind; 2., daß in den reduzierenden Organen und Organextrakten Bestandteile nachweisbar sind, die SH-Gruppen enthalten, und daß diese Reduktionen durch tierische u. pflanzliche Zellen keine Fermentwirkungen („Reduktase“) sind, sondern sich zurückführen lassen auf die Anwesenheit dieser eiweißartigen Stoffe, welche eine oder mehrere SH Gruppen enthalten. (Mediz.-Naturwiss. Archiv 1. 81—104. 15/7. Marburg. Pharmakol. Inst. der Univ.)

BLOCH.

O. A. Oesterle, *Über einen Bestandteil des Holzes von Morinda citrifolia L.* *Morindin* findet sich weder in alkoh., noch in wss. Auszügen des Holzes von *Morinda citrifolia*. — Der Rückstand der alkoh. Auszüge wurde in Chlf., dann in Bzl., endlich in Eg. gel., aus letzterer Lsg. durch wenig W. der größte Teil des noch beigemengten Harzes ausgefällt. Die aus Eg. erhaltenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung so oft aus Kaliumcarbonatlsg. umkrystallisiert, bis die überstehende Lauge nur schwach gefärbt war. Zum Schluß wurde aus Eg. umkrystallisiert. Es resultierten goldglänzende, bräunlichgelbe Nadeln von der Formel: $C_{16}H_{18}O_8$, welche als *Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinons* zu betrachten sind. Die Substanz schm. bei 216° , ist ll. in Bzl., Chlf., Eg., l. in A., Aceton, fast unl. in Ä., und W. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber, NH_3 mit rötlichgelber Farbe. $NaOH$ u. KOH , sowie $Ba(OH)_2$ lösen in der Kälte wenig mit gelber, beim Kochen völlig mit gelbroter Farbe; beim Erkalten der Lagg. scheidet sich die Substanz mit roter Farbe ab. Wie Ed. Tisza festgestellt hat, färbt der Methyläther gebeizte Stoffe kaum an. — Für die angenommene Formel spricht neben der Methoxylbest. auch die B. eines *Diacetylderivates*, $C_{18}H_{20}O_7$, beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; gelbe Nadeln, F. $184-185^\circ$. — Der Äther ist wahrscheinlich identisch mit dem *Trioxymethylanthrachinonmonomethyläther* aus *Ventilago* von PERKIN und HUMMEL (Journ. Chem. Soc. London 65. 940; C. 1895. I. 223). Bei halbstündigem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 160° wird er verseift. Das erhaltene Prod. schm. bei 268° , sublimiert in gelbroten Nadeln, löst sich schwer in Bzl., Chlf., leicht in A., Eg.; konz. H_2SO_4 löst mit gelber, Alkalien mit roter Farbe. (Arch. der Pharm. 245. 287—90. 26/6. [24/4.])

MEISENHIMER.

P. Pastrovich, *Über das Fett der Samen von Canarium commune L.* Der Vf. erhielt aus den Samenkernen des auf Java kultivierten Baumes durch Extraktion mit PAa. 65,73, durch Pressen 56,12%, eines hellgelben, geruchlosen, angenehm schmeckenden Öles, das bei 17° erstarrt u. bei 18° zu einer schwach opalisierenden, erst bei 28° völlig klar werdenden Fl. schmilzt. Die luftgetrockneten Samenkern enthalten: Fett 65,73, Rohprotein 12,24, Rohfaser 3,81, stickstofffreie Extraktstoffe 6,00, Asche 3,19, W. 9,03%. Das Öl zeigte folgende Konstanten und Variablen:

	Extrahiertes Öl	Gepreßtes Öl
D ₄₀	0,9050	0,9050
F.	18—28,5°	18—28,3°
SZ.	1,31	0,84
VZ.	194,28	194,29
Ätherzahl	192,97	193,45
REICHERT-MEISSELsche Zahl	0,00	0,00
HEHNERSche Zahl	95,36	95,73
Jodzahl (v. HÜBL)	65,63	65,12
Jodzahl (WIJS)	65,94	65,28
Refraktion im ZEISSschen Butterrefraktometer bei 40°	51,3°	51,1°

Bei der Trennung der unl. Fettsäuren ermittelte Vf. 44,6% feste und 55,4% fl. Fettsäuren. Die festen Fettsäuren erwiesen sich als ein Gemenge von Stearinsäure (15,0%) u. Palmitinsäure (29,5%), die fl. als ein solches von Ölsäure (43,0%) und Linolsäure (12,5%). (Chem.-Ztg. 31. 781—82. 7/8.) BLOCH.

L. E. Andés, *Über das Mastixharz*. Die Stammpflanze dieses Harzes *Pistacia lentiscus* ist über die südeuropäischen und nordafrikanischen Küsten verbreitet, doch kommt aller Mastix seit jeher nur von dem nördlichen Teile der Insel Chios. Vf. gibt eine nähere Beschreibung der hauptsächlich kultivierten Varietät der *Pistacia lentiscus*, zählt die verschiedenen Bezeichnungen für Mastix in den einzelnen Produktionsländern auf und berichtet dann über die Gewinnungsweise des Harzes. Jeder Baum liefert 4—5 kg Mastix. Unters. über das V. und die B. des Mastix hat UNGER angestellt; die D. desselben beträgt nach PFAFF 1,04, nach SCHRÖTTER u. BRISSON 1,07. Beim Kauen bildet der Mastix eine teigige Masse, während alle anderen Harze, namentlich Sandarak, mit dem er häufig verfälscht wird, in ein Pulver zerfallen. Mastix schm. nach JOHNSTONE bei 100°, nach SCHRÖTTER erweicht er bei 80° und schm. unter Zers. bei 105—120°. Er besteht aus Mastixsäure oder α -Harz, Masticin oder β -Harz u. geringen Mengen flüchtigen Öles. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 190—91. August.) ROTH-Cöthen.

Lindet und L. Ammann, *Über das Drehungsvermögen der Proteine aus dem wässrig-alkoholischen Auszug des Getreidemehls*. Vf. extrahierten Mehl mit 70%ig. A. und fällten das Protein durch W. oder Salzlg. Die polarimetrischen Messungen wurden in 70%ig. A. angestellt. Aus Weizenmehl ließen sich zwei Gliadine gewinnen, je nachdem der 70%ig. A. mit einem Überschuß von A. oder mit W. versetzt wurde. Ersteres zeigte $[\alpha]_D = -81,6^\circ$, letzteres $[\alpha]_D = -95,0^\circ$. In Roggen- und Gerstenmehl wurde durch starken A. ein neues Protein gefällt, das in 70%ig. A. $[\alpha]_D = -137,5^\circ$ zeigt, während das löslichere $[\alpha]_D = -87,8^\circ$ besitzt, wie die Mischung der beiden Weisengliadine. Auch im Mais sind zwei (oder drei) Proteine. Für das Maisin α wurde gefunden $[\alpha]_D = -29,6^\circ$, für Maisin β $[\alpha]_D = -40,0^\circ$. Für das neue Roggen- und Gerstenprotein ($[\alpha]_D = -137,5^\circ$) schlagen Vf. den Namen *Hordein* vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 253—56. 22/7.) LÖB.

B. Hansteen, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Korrelationen im pflanzlichen Stoffwechsel*. Vf. hat gefunden, daß bei Weizen, Mais, Buchweizen, Rettich, Sonnenblume, Senf, *Lupinus perennis* und *luteus*, *Serradella*, Erbsen und Pferdebohne, die zum Teil im jungen wie im blühenden Zustande untersucht wurden, Aufnahme u. Verteilung von K_2O , P_2O_5 u. MgO in Stengeln u. Wurzeln derart in gesetzmäßiger Weise dirigiert werden, daß sich konstante Verhältnisse in den Nährstoffgehalten der einzelnen Organe ergeben. Auch nach den in der Literatur vorliegenden brauchbaren Daten haben sich dieselben Wechselbeziehungen durchgehends deutlich erkennen lassen. Es läßt sich daraus mit der größten Wahrscheinlichkeit schließen, daß bei allen gegliederten Pflanzen die verschiedenen Organe auch mit Bezug auf Aufnahme und Verteilung der einzelnen Aschenbestandteile (jedenfalls der notwendigen, in die Lebensfunktionen direkt eingreifenden) untereinander korrelativ verkettet sind, wie es übrigens schon a priori anzunehmen war. Diese Korrelationen machen sich wahrscheinlich überall und immer geltend, und sind als das regulierende Prinzip bei jeder Aufnahme und Lokalisierung anzusehen. Vf. führt schließlich aus, wie man sich den Verlauf und die Bedingungen des anorganischen Stoffwechsels einer normal gedeihenden Pflanze vorzustellen hat. Einzel-

heiten s. Original. (Landw. Jahrb. 36. 267—308. 29/4. 1907. [Des. 1906.] Ann. Bot. Inst. d. landw. Hochsch.) MACH.

C. Fleig, *Die künstlichen Sera mit allen anorganischen Bestandteilen und mit unlöslichen Salzen bei venösen Injektionen*. Die künstlichen Sera (S. 548), mit 0,05 bis 0,055 g FeCl₃ im l versetzt, geben so feine Ausscheidung von Fe(OH)₃, daß bei venösen Injektionen keine Schädigungen und keine Embolien hervorgerufen werden. Auch andere sehr fein verteilte oder kolloidal gel. Substanzen, wie Silicate, Kobalthydrocarbonat, Nickelhydroxyd, CaCO₃ u. a. verhalten sich gleich. Das Eisen in unl. Form bietet bei intravenöser Injektion den Vorteil langen Verweilens im Blut und des allmählichen Überganges in organisch gebundene Form. Vf. hält die Injektion künstlicher Sera mit Eisen nach Verss. an Tieren und Menschen für ein allgemeines Mittel zur Kräftigung, besonders bei Anämien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 286—89. 22/7. [8/7.*]) LÖB.

Hugo Kühl, *Beitrag zur Kenntnis der bei der ammoniakalischen Harnsäuregärung erfolgenden Krystallabscheidung*. Die bei der ammoniakalischen Harnsäuregärung (S. 548) entstehenden Krystalle enthalten Ca, Mg, K, NH₄, H₂PO₄. Die quantitative Analyse ergab, daß eine isomorphe Mischung verschiedener Phosphate vorlag, in der die Ca- und NH₄-Salze die Mg- und K-Salze überwogen. (Apoth.-Ztg. 22. 634. 27/7.) LÖB.

N. A. Barbieri, *Analyse des Eigelbs*. Vf. hat aus dem Eigelb folgende Körper isoliert: 1. *Das Tristearin und Triolein des Eidöls*; 2. *Ovin*, eine N-, S- und P-haltige Substanz, ähnlich dem Cerebrin; 3. *Cholesterin*; 4. *Schwefel*, dessen Ursprung unerkant blieb. Sein Verf. besteht in einer erschöpfenden Extraktion mit CS₂ und Nachwaschen des Rückstandes mit A. Nach dem Abdampfen des Filtrats bleibt ein Öl zurück, das, in wenig Ä. gel., in einen Überschuß von A. gebracht wird. Der dabei entstehende Nd. (A), nochmals in Ä. gel., läßt sich in einen fl. (a) und einen festen Körper (b) zerlegen. (a) hat die Zus. des Trioleins, (b), dessen weiße Krystalle aus Ä. f. 60—61° zeigen, die des Tristearins. Seine Hydrolyse lieferte Stearinsäure, Oleinsäure und Glycerin. Das Filtrat von (A) ist gelb und scheidet beim Eindampfen noch etwas Öl ab, das entfernt wird. Der Rückstand des ganz verdampften A., eine gelbbraune M., wird in Ä. gel. und mit Aceton gefällt. Der sahe Nd. (D), mit Aceton gewaschen, läßt sich aus Ä. krystallisieren und ist weiß. F. 180°. Diesen Körper, dessen Analyse ergab: C 64,8%, H 11,3%, N 3,66%, P 1,35%, S 0,4%, O 18,49%, nennt Vf. *Ovin*. Zwei weitere Substanzen im äth. Filtrat des letzteren, eine ölige und eine feste, sind nicht vollständig untersucht. Das acetonhaltige Filtrat von (D) hinterläßt beim Eindampfen einen gelben Rückstand, der in h. Essigsäure gel. wird. In der Kälte fällt das *Ovocholesterin* krystallinisch aus. F. 145°. (C 83,44%, H 11,84%, O 4,72%.) Die Zus. nähert sich der des Cholesterins aus dem Nervengewebe. Nach Neutralisieren des essigsauren Filtrats läßt sich mit Ä. ein gelbes Öl ausscheiden, das nach mehrfacher Behandlung mit Ä. oder CHCl₃ Krystalle von fast reinem S (F. 115°) liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 133—35. [8/7.*]) LÖB.

Yves Delage, *Sauerstoff, osmotischer Druck; die Säuren und Alkalien bei der künstlichen Parthenogenese*. Zur Entscheidung der Frage, ob bei der künstlichen Entw. der Seesterne die Ggw. von O erforderlich ist, entfernte Vf. durch einen CO₂-Strom allen O aus Meerwasser und brachte unter einer Atmosphäre von CO₂ die entwicklungsfähigen Eier von Seesternen. Es trat Teilung und Larvenbildung ein, auch wenn ein CO₂-Strom längere Zeit in Ggw. der Eier eingeleitet wurde.

Wurde Luft eingeleitet, blieb die Entw. aus. *O ist also nicht nötig, sondern nachteilig, was durch weitere Verss. bestätigt wurde.*

An Seeigeln findet Vf., daß mehrwertige Ionen, wie La^{+++} und FeCy_6^{++++} keinen Einfluß auf die Parthenogenese besitzen.

Da das erste Phänomen der Parthenogenese B. einer Zellmembran — ein Koagulationsprozeß — ist, dem als zweites die Auflösung der Kernmembran — eine Verflüssigung — folgt, und da SS. u. Alkalien an Kolloiden des Protoplasmas Koagulation oder Verflüssigung hervorrufen können, versucht Vf. durch sukzessiven Zusatz von S. u. Alkali den Beginn der Entw. im Ei zu erkennen. Es zeigte sich, daß Zusatz von SS., dann von Alkali die Entwicklungsfähigkeit erhöht, während die umgekehrte Reihenfolge sie vernichtet. Die Verss. wurden in hypertonischen Legg. mit HCl und NH_3 angestellt; NaOH , KOH , Ca(OH)_2 wirken schlechter, als NH_3 . Auch Versuche, HCl durch andere SS. zu ersetzen, gaben schlechtere und unsichere Resultate. Andere Stoffe mit koagulierenden Eigenschaften, wie Phenole, besonders Pikrinsäure und Tannin, wirken gut.

Im Gegensatz zu LOEB, der die Ggw. von Ca^{++} für erforderlich hält, findet Vf. gute Entw. in reinen NaCl -Legg. und solchen, die mit HCl u. NaOH versetzt wurden. Auch die von LOEB u. anderen aufgestellte Behauptung, daß die künstliche Parthenogenese der Seeigel nur in gegenüber dem Meerwasser hypertonischen Legg. eintrete, kann Vf. nicht bestätigen. Auch in verdünnteren Legg. trat durch kleine Erhöhung des Säure- und Alkalizusatzes Entw. ein. Bezüglich der Wrkg. von S. u. Alkali scheinen die Wertigkeit der Ionen u. ihre elektrischen Ladungen keine Rolle zu spielen, sondern nur die saure u. alkalische Rk. nebst den speziellen chemischen Eigenschaften. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 145. 218—24. 22/7. [16/7.].)

LÖB.

Ch. Michel und M. Perret, *Ernährung des Kindes von der Geburt bis zum Alter von zwei Jahren*. Vff. prüfen die Menge der für das Kindesalter notwendigen Energie- und N-Zufuhr und untersuchen, inwieweit Frauen- und Kuhmilch diesen beiden Faktoren gleichzeitig Rechnung tragen. Der Energieverbrauch ist unabhängig vom Körpergewicht u. Alter, proportional aber der körperlichen Oberfläche. Für 1 qdcm sind 14—17 cal., für ein Kind von 8 kg und 36,96 qdcm 554 cal. erforderlich. Ein solcher *Energiewert* ist für Leben u. Wachstum ausreichend. Für 1 g Gewichtszunahme gebraucht das Neugeborene 0,02179 g N. Vff. stellen die Milchmengen (Frauen- und Kuhmilch), die diese für die normale Gewichtszunahme notwendigen Minimalmengen N enthalten, u. die entsprechenden calorischen Werte zusammen. Die nötige Energie- und N-Aufnahme sind nicht durch die gleichen Milchmengen gegeben. Die Differenz ist bei Kuhmilch groß, bei Frauenmilch klein. (*Bull. d. Sciences Pharmacol.* 14. 287—95. Mai.)

LÖB.

M. Gräfin von Linden, *Der Einfluß des Kohlensäuregehaltes der Atemluft auf die Gewichtsveränderung von Schmetterlingspuppen*. (Vgl. *Arch. f. Anat. u. Phys.* [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt.* 1906. Suppl. I. 1; C. 1906. II. 1857). Verfasserin kommt auf Grund ihrer eingehenden Verss. zu dem Ergebnis, daß der gesteigerte Kohlensäuregehalt der Atmosphäre auf die Verminderung des Körpergewichtes der Puppen, auf die Vermehrung und die Zus. ihrer Trockensubstanz u. auf die Dauer des Puppenlebens von Einfluß ist. (*Arch. f. Anat. u. Phys.* [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt.* 1907. 162—208. [30.7.] Bonn.)

BRAHM.

C. Jacoby und His, *Über die Giftwirkung von Dynamitverbrennungsgasen bei unvollkommener Explosion*. (Zwei Gutachten.) Anlässlich eines zuerst auf Tuberkulose zurückgeführten Kehlkopfkatarrhs mit folgender Zerstörung der Stimmbänder durch geschwürige Prozesse bei einem Grubenarbeiter stellen beide Gutachter fest,

daß beim Fehlen der Tuberkelbacillen das Leiden auf Vergiftung durch heftig reizende Gase, die bei unvollkommener Explosion des Dynamits entstehen, mit Sicherheit zurückzuführen ist. Mangelhafte Ventilation im Explosionsgebiet war mit unvollständiger Explosion des Nitroglycerins, wodurch NO, Mono- u. Disalpetersäureverbb. des Glycerins und anderer Alkohole entstehen und freie S. erzeugen, zusammengetroffen.

Analogie mit anderen Fällen macht es nach beiden Gutachtern durchaus wahrscheinlich, daß das Leiden des Grubenarbeiters durch Einatmen schädlicher Dämpfe entstanden ist. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2. 261—65. 15/7. Göttingen.) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. O. Herzog und Franz Hörth, Über die Einwirkung einiger Dämpfe auf Preßhefe. Bringt man etwas frische Preßhefe, in einer Schale flach ausgebreitet, in einen Exsiccator, dessen Boden 50—100 ccm A., Ä. etc. enthält, und evakuiert möglichst rasch, so wird nach einer bestimmten Zeit die Hefe durch die Dämpfe verflüssigt. Die mittlere Verflüssigungszeit, vom deutlichen Beginn des Siedens an gerechnet, betrug z. B. für Methylalkohol, Aceton und Äthylalkohol 1,2, 3,3 und 6,2 Minuten, für Ä. 33,8 Minuten, für Bzl. 6,8 Std. und für Lg. 8 Tage. Die Verflüssigung ist wohl durch Änderung des osmotischen Druckes und Koagulation der Eiweißstoffe, ferner jedenfalls zum Teil durch Auflösung der Lipoide der Zellmembran zu erklären. Auch die Dämpfe von NH₃, Br₂, HCl, SO₂, u. CH₃COOH verflüssigen Hefe in wenigen Minuten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 432—34. 3/8. [22/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) MEISENHEIMER.

Erik Ekelöf, Studien über den Bakteriengehalt der Luft und des Erdbodens der antarktischen Gegenden, ausgeführt während der schwedischen Südpolarexpedition 1901—1904. Die bakteriologischen Unterss. der Luft auf der Insel Snow-Hill ergaben sehr wenig Keime. Beinahe die Hälfte von allen der Luft ausgesetzten Schalen mit festem Nährboden blieben steril, und dies nach einer mittleren Exponierungszeit von 4 $\frac{1}{2}$ Stunden. — Im Boden von Snow-Hill fand sich eine relativ reiche Bakterienflora vor, die aber nur auf eine oberflächliche, zwischen 1—2 cm tiefe Erdschicht beschränkt war. Dieser Bakteriengehalt ist während des größeren kälteren Teiles des Jahres (Februar bis November) ziemlich niedrig; er belief sich während der Beobachtungszeit auf durchschnittlich 7000 Bakterien im ccm. In den heißesten Monaten nahm die Bakterienzahl schnell zu und erreichte im Januar ihre Höhe. Die Zahl war in dieser kürzeren, wärmeren Periode ca. 10mal größer als in der längeren u. kälteren Jahreszeit. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 344—70. Stockholm.) PROSKAUER.

Rudolf Massini, Über einen in biologischer Beziehung interessanten Colistamm (Bacterium coli mutabile). (Ein Beitrag zur Variation der Bakterien.) Von den in dieser Arbeit beschriebenen Tatsachen ist chemisch diejenige interessant, welche zeigt, daß es Bakterien gibt, die die neue Fähigkeit gewinnen können, eine von ihnen ursprünglich nicht angegriffene Zuckerart zu hydrolysieren und zu zerlegen. Das vom Vf. untersuchte Bakterium hatte bis dahin nur die beiden durch Hydrolyse zu gewinnenden Bestandteile des Milchsuckers (Dextrose u. Galaktose) zu zerlegen vermocht. Durch das Wachstum auf Milchsucker erhielten einige, dafür besonders befähigte Keime die neue Eigenschaft, Lactase zu bilden und auch das Mol. des Milchsuckers ihrem Stoffwechsel zugänglich zu machen. Das Bakterium

paßt sich einer neuen Lebensweise, den Milchsucker unter Gasbildung zu vers., an, hierzu genügen schon sehr geringe Mengen Milchsuckers (0,1%) zum Agar; die biologische Umwandlung ist eine plötzlich auftretende. (Arch. f. Hyg. 61. 250—91. Frankfurt a. M. Inst. f. exper. Therap.) PROSKAUER.

Markus Rabinowitsch, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Tetanusbazillen und ihrer Gifte vom Magendarmtraktus aus*. Der Magensaft mit n. oder gesteigertem HCl-Gehalte vernichtet unter n. Verhältnissen die Virulenz der Tetanusbazillen und ihre Gifte, und zwar diese schneller und intensiver, als jene. Diese Wrkg. wird durch die HCl bedingt und ist um so stärker, je höher der HCl-Gehalt des Magensaftes ist. Auch eine 1%ig. Lsg. der n. HCl vernichtet unter gewöhnlichen Bedingungen nach einer 2-stündigen Einw. bei 37° die Virulenz der Tetanusbazillen und ihrer Gifte, aber diese Wrkg. wird durch die Ggw. der Nährgelatine herabgesetzt. Die Kaninchen und Meerschweinchen in großen Dosen per os eingeführten Tetanusbazillen oder deren Gifte bewirken in der Regel keine tetanischen Erscheinungen, sondern einen Marasmus, an dem die Tiere häufig nach längerer Zeit zugrunde gehen. Das per os (wie intravenös u. subcutan) Kaninchen eingeführte Gift ruft häufig auch eigentümliche cerebrale Erscheinungen oder Kontraktionen hervor; die letzteren kommen beim Meerschweinchen ebenfalls zur Beobachtung. Die Ggw. der Tetanusbazillen u. das Tetanugift im Darmkanal kann für deren Träger sehr gefährlich, sogar letal sein. (Arch. f. Hyg. 61. 103—50. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Doerr und H. Raubitschek, *Über ein neues Desinfektionsverfahren mit Formalin auf kaltem Wege*. EVANS u. RUSSEL haben den bei Einw. von Formalin auf Kaliumpermanganat freiwerdenden Formaldehyd und Wasserdampf zur Desinfektion von Räumen empfohlen. In Amerika wird dieses Verf. bereits für die Desinfektion in ausgedehntem Maße angewendet. Vff. haben das Verf. nachgeprüft; in der von den beiden Genannten empfohlenen Form (für 100 cbm Raumgröße 1 kg Formalin u. $\frac{1}{2}$ kg KMnO_4) war der baktericide Effekt kein befriedigender, da nur 61% der ausgelegten Bakterienobjekte bei den Verss. abgetötet gefunden wurden. Der Grund für diese ungenügende Wrkg. liegt einmal in der ungenügenden Wasserdampfmenge, die nach der Vorschrift von EVANS und RUSSEL entwickelt wird, dann aber auch darin, daß sich bei dem Verf. Formaldehyd polymerisiert, und dadurch Verluste an Desinfizienz entstehen. Vff. schlagen vor, für 100 cbm Rauminhalt 2 kg KMnO_4 , 2 kg Formalin u. 2 kg W. zu verwenden. Die Räume werden, wie zu jeder anderen Formalindesinfektion, hergerichtet. Das KMnO_4 bringt man in ein oder mehrere recht große Gefäße aus Metall, und darauf gießt man das Formalin-Wassergemisch. Vff. schildern das Verf. als nicht feuergefährlich. Sie erzielen damit einen vollen baktericiden Effekt. (Wien. klin. Wchschr. 20. 719 bis 721. 13/6. [31/5.]) Wien. Bakt. Lab. d. K. K. Militär-sanitätskomitees.) PROSK.

E. Huhs, *Über desinfizierende Wandanstriche mit besonderer Berücksichtigung des Vitralins*. (Vgl. hierzu Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 37. 70; 40. 529; C. 1901. II. 49; 1903. I. 51.) In der Hochglanzfarbe Vitralin besitzen wir einen Wandanstrich, der an desinfizierender Wrkg. u. sonstigen diesem Zweck dienenden Eigenschaften die beiden bekannten Porzellanemalifarben Pefton und Vitralpef noch übertrifft. Der Vitralinanstrich verträgt das mechanische Reinigen mit Seifen-

lsgg., wie die Einw. von Formalindämpfen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 329—43. Eisenbahnheilstätte Stadtwald in Melsungen.) PROSKAUER.

A. Kraus, Untersuchungen über Desinfektionsmittel. I. Mitteilung. Das hydrindensulfosaure Natrium als Lösungsmittel für Kresole. Die wss. Lsg. des hydrindensulfosauren Natriums besitzt an sich sehr geringe Desinfektionswrkg.; diese wird auch nicht erhöht, wenn man wss. Rohkresollsgg. hydrindensulfosaures Natrium zusetzt. Während jedoch Rohkresol nur zu etwa 1,5—2,0% in W. l. ist, gelingt es, durch das genannte Sulfosals hochprozentige, wss. Kresollsgg. (bis 40% Kresol) herzustellen; diese Lsgg. besitzen wegen ihres hohen Kresolgehalts erhebliche Desinfektionskraft. Die mit hydrindensulfosaurem Natrium bereiteten Kresollsgg. zeigten sowohl gegenüber Milzbrandsporen, als auch gegenüber Staphylokokken eine stärkere Desinfektionswrkg., als Verdünnungen der Kresolseifenlsg. mit gleichem Kresolgehalte. Vor den letzteren haben die ersteren auch den Vorzug, daß sie mit CaO- und MgO-haltigem W. keine wesentlichen Trübungen oder Ndd. geben. Der Desinfektionswert der mit hydrindensulfosaurem Natrium hergestellten Kresollsgg. war gegenüber beiden genannten Testobjekten geringer, als die Desinfektionswrkg. der Kresolschwefelsäurelsgg.

Die Giftwrkg. des hydrindensulfosauren Natriums ist verhältnismäßig gering; durch seinen Zusatz wird diejenige des Rohkresols weder erhöht, noch herabgesetzt. Kresolschwefelsäurelsgg. mit gleichem Kresolgehalte zeigten eine stärkere Giftwrkg.

Die quantitative Best. des Kresols in den aus Rohkresol und hydrindensulfosaurem Natrium hergestellten Desinfektionsmitteln kann durch 30 Sekunden langes Ausschütteln von 15 ccm der Mischung mit 85 ccm wasserhaltigem Ä. in verstopften, graduierten, in 100 ccm eingeteilten Zylindern von 3 cm innerem Durchmesser und 32 cm innerer Höhe geschehen. Nach dem Absichten der Fll. liest man den ungel. gebliebenen Anteil ab. Diese Schnellmethode ist zu ergänzen durch die gewichtsanalytische. 10—15 g der Mischung werden mit 100 ccm wasserhaltigem Ä. 30 Sek. im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Aus der äth. Lsg. wird der Ä. abdestilliert, der Rückstand bei 100° 1 Stunde lang getrocknet und gewogen. Das nach beiden Verff. isolierte Kresol kann nach der Vorschrift des D. Arzneibuches weiter geprüft werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 130—52. Juli 1907. [Januar 1906.]) PROSKAUER.

A. Kraus, Untersuchungen über Desinfektionsmittel. II. Mitteilung. Über die Wirkung einiger Desinfektionsmittel bei niedriger Temperatur (Frostwetter). Die Tatsache, daß durch die Erniedrigung der Temperatur die Wirksamkeit chemischer Desinfektionsmittel herabgesetzt wird, fand durch die angestellten Vers. eine erneute Bestätigung und hat Wichtigkeit für die Desinfektion von Viehwagen, Viehrampen, Ein- u. Ausladeplätzen, Hofräumen u. dergleichen mehr. Durch die Anwendung der Methode von B. KRÖNIG und TH. PAUL (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 25. 1; C. 97. II. 369) wurde hierbei nicht nur der Zeitpunkt der völligen Abtötung bestimmt, sondern auch die nach kürzeren Einwirkungszeiten erzielten Desinfektionswrkkg. durch Aufstellung zahlenmäßiger Vergleichswerte festgestellt.

Der E. der 3%igen Lsg. der vorgeschriebenen Kresolschwefelsäuremischung liegt bei etwa $-3,8^{\circ}$. Durch Zusatz gewisser chem. Stoffe läßt sich der E. dieser Lsg. so weit herabsetzen, daß das Desinfektionsmittel bei nicht zu strenger Winterkälte fl. bleibt. Durch Zusatz von 5% Glycerin konnte der E. dieser Mischung auf $-7,8^{\circ}$, durch 5—10% NaCl auf -8° und -13° , durch 5 und 10% $MgCl_2$ auf $-8,1$ und $-11,1^{\circ}$ herabgesetzt werden. Der Zusatz der genannten Stoffe, namentlich der Zusatz von NaCl und $MgCl_2$, erhöht die Desinfektionskraft der Kresolschwefelsäurelsgg. bedeutend; bei Frostwetter wird daher durch diese Salze der

schädigende Einfluß der Kälte auf die Wirksamkeit der Kresolschwefelsäure zum großen Teil ausgeglichen.

Die Desinfektionswrkg. der 10%igen Kresolseifenlsg. und der 5% Rohkresol neben 7,5% hydrindensulfosaurem Natrium (in 40%iger Lsg.) enthaltenden Desinfektionsflüssigkeit war gegenüber Milsbrandsporen, insbesondere auch bei niederer Temperatur geringer, als diejenige der 3%igen Kresolschwefelsäurelsg.; die mit hydrindensulfosaurem Natrium bereitete Kresollsg. besaß einen höheren Desinfektionswert als Kresolseifenlsg. von gleichem Kresolgehalt. Während ein 3% Rohkresol enthaltendes Kresolsandgemisch bei +18° gute Desinfektionswrkg. besaß, war diese gegenüber Milsbrandsporen u. Staphylokokken bei niederer Temperatur gering. — Die hohe Desinfektionskraft der wss. Formaldehydlsgg. gegenüber Milsbrandsporen wurde auch für niedere Temperaturen bestätigt. Formaldehyd wirkte jedoch, wie auch schon von anderen festgestellt war, auf Staphylokokken viel weniger stark ein, als Kresolschwefelsäurelsg. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 153—71. Juli 1907. [Juni 1906.])

PROSKAUER.

Bickel u. A. Kraus, *Versuche über die desinfizierende Wirkung von Saprol, Leinölkresol- und Petroleumkresolpräparaten auf flüssiges infektiöses Material*. Es handelt sich hier um Prüfung von Präparaten, die behufs Desinfektion auf die Oberfläche infektiöser Fl. geschichtet werden sollen. Die Unters. erstreckten sich auf Saprol und die beiden oben genannten Mischungen, die für die Desinfektion von Flüssigkeiten vorgeschrieben sind (Preuß. Ministerialerlaß vom 3/10. 1905). Leinöl lieferte mit gleichen Teilen Kresol eine homogene Fl. Von 6 verschiedenen Petroleumproben mischte sich jedoch nur eine Probe zu gleichen Teilen mit Rohkresol. In 5 Fällen gab Petroleum-Rohkresol schon nach kurzer Zeit an damit überschichtetes W. Kresol in Tropfenform ab, und nach 1-stündigem Stehen hatte sich meistens alles Kresol am Boden des Gefäßes angesammelt. Nur eine als „russisches Petroleum“ bezeichnete Sorte lieferte mit Rohkresol eine homogene Mischung, welche, eine Schicht auf der Oberfläche des W. bildend, an dieses das Kresol nur ganz allmählich in geringer Menge abgab.

Zur Prüfung der Desinfektionswrkg. wurden Typhus- und Cholerakeime in physiologischer Kochsalzlsg. und in Faecesaufschwemmungen benutzt. Während bei Suspension in ersterer am 4. bzw. 5. Tage alle Keime vernichtet waren, konnte in Faeces Typhus regelmäßig noch nach 8 Tagen, Cholera meist noch nach 4 Tagen nachgewiesen werden. *Bacterium coli* war in vielen Fällen meist am 10. Tage aus dem unteren Drittel des Standgefäßes noch nicht verschwunden. Die an sich kurze Lebensdauer der Cholerabazillen in Faeces wird durch die desinfizierende Wrkg. der Präparate kaum noch herabgesetzt; bei Typhus ist die Wrkg. entsprechend der längeren Lebensfähigkeit dieser Bazillen deutlicher. In den mit sich entscheidendem Petroleumkresol beschickten Gefäßen hielt sich das ausgefallene Kresol während der Beobachtungszeit ca. 10 cm unter der Oberfläche. — Bei dünnflüssigen Fäkalmassen war die darüber ausgebreitete Desinfektionsflüssigkeitsschicht niemals durchbrochen worden. In den unteren Schichten verhalten sich die Keime verhältnismäßig widerstandsfähig, da die festen Stoffe sich schnell zu Boden setzen, und dadurch die Diffusion des Kresols wesentlich verzögert werden muß. Man wird bei der Desinfektion mit diesen Mitteln unter den wesentlich ungünstigeren Voraussetzungen der Praxis eine langsamere und unsicherere Wrkg. zu erwarten haben, als bei den Verss.

Vff. haben schließlich, um über die Geschwindigkeit der in Fäkalmassen sich vollziehenden Diffusion der übergeschichteten Kresolpräparate Aufschluß zu erhalten, an Leitungswasser Verss. ausgeführt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 172—79. Juli 1907.)

PROSKAUER.

Xylander, Desinfektionsversuche mit zwei neuen Formaldehydpräparaten Festoform und Formobor. Das Festoform (Apoth.-Ztg. 21. 192; C. 1906. I. 1371) ist durch seine Beschaffenheit u. Verpackung in Blechbüchsen bequemer und sicherer zu transportieren als Formaldehyd. Der Formaldehyd ist im Festoform als monomolekularer enthalten u. kann als solcher sofort seine desinfizierende Wrkg. entfalten, weshalb das Präparat sich besonders gut zu Improvisationen eignet; die Haltbarkeit des Festoforms ist eine unbegrenzt lange, weil der in demselben enthaltene Formaldehyd sich nicht polymerisiert. Wenn sich die Kosten bei einer Desinfektion mit Festoform gegenüber der mit einer 40%igen Formalinlag. auch um 2,25 Pf. pro cbm Raum erhöhen, so fallen diese Mehrkosten gegenüber der Tatsache, daß man das Festoform auch ohne die Benutzung kostspieliger App. zur Desinfektion verwenden kann, nicht allzusehr in die Waagschale. Allerdings ist bei den Improvisationen immer zu beachten, daß die Desinfektion illusorisch wird, sobald eine Entzündung der Formaldehydgase eintritt. Die Ausführung der Desinfektion von einem geprüften Desinfektor ist in allen Fällen notwendig.

Im speziellen sei erwähnt, daß das Festoform in seinen wss. Lsgg. (mit 0,5–6% Gehalt an CH_2O) hinsichtlich seiner Desinfektionskraft bei Staphylokokken u. Milzbrand mit geringer Abweichung den gleichwertigen Formaldehyd. entsprach. Bei 37° u. 55° zeigte sich die 0,5%ige Festoformlag. gegenüber Staphylokokken energischer abtötend, als die gleiche Formaldehyd. Mit Erhöhung der Temperatur kann eine nicht unerhebliche Steigerung der Desinfektionswrkg. und somit eine ziemlich bedeutende Abkürzung der Desinfektionsdauer erzielt werden. — Die in einem großen sogenannten Festoformraumdesinfektor enthaltenen 100 g Festoform genügten nicht, selbst bei 7stündiger Einwirkungsdauer, um eine erfolgreiche Desinfektion auszuführen.

Das Formobor ist eine klare, wasserhelle Fl., die nach Formaldehyd riecht, in W. l. ist; die Lsg. reagiert schwach alkal. Es enthält 4% Formaldehyd und 1,5% Borax. Der Borax soll eine Oxydation und Polymerisation des Aldehyds verhindern, sowie den stechenden Geruch, die eiweißfällende Wrkg. desselben aufheben u. vermöge seiner Eiweiß, Harz u. Fette l. Eigenschaft eine Tiefenwrkg. des Formaldehyds ermöglichen. Anwendung soll das Mittel hauptsächlich als Desinfiziens und Antisepticum im Friseurgewerbe, zur Desinfektion der Haut, sowie der bei diesem Gewerbe gebrauchten Gegenstände, wie Bürsten, Kämmen, Messer u. Scheren, finden. Vf. kommt bei den Vers. zu dem Schlusse, daß das Formobor wegen seiner nicht genügend schnellen Desinfektionswrkg. und der trotz des Zusatzes von Borax nicht vollkommen aufgehobenen ätzenden und gerbenden Wrkg. als Hautdesinfiziens ungeeignet, dagegen wegen seiner Tiefenwrk. und relativen Ungiftigkeit sehr zur Desinfektion der im Friseurgewerbe gebräuchlichen Gegenstände verwendbar ist. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 180–95.)

PROSKAUER.

Grimmer, Milchchemie und Molkereiwesen. Bericht über die Arbeiten im ersten Halbjahr 1907. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 329–40. August. Greifswald.)

BLOCH.

L. Archbutt, Einige tunesische und algerische Olivenöle. Die Untera. reiner tunesischer und algerischer Olivenöle ergibt, daß diese keinesfalls mehr als so geringe Mengen von *Arachinsäure* und *Lignocerinsäure* enthalten, daß sie nach dem Verf. von RENARD nicht mehr nachweisbar sind. (Vgl. ARCHBUTT, Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 1124; C. 99. I. 473.) Größere Mengen dieser Säuren in Handelswaren müssen daher von zugesetztem Erdöl stammen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 453–55. 15/5. [25/4.*].)

FRANZ.

Henseval und J. Huwart, *Beitrag zum Studium der Fischlebertrane*. (Chemisch-biologische Studie.) Vff. geben zunächst eine einfache, von ihnen erprobte Methode zur Gewinnung von *Kabeljaulebertran* an und beschreiben die von ihnen benutzten Methoden zur Unters. verschiedener Lebertrane. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Konstanten:

Lebertran von	Farbe	D ¹⁵ .	Refraktionszahl bei 15°	MAUMENÉsche Zahl *)
<i>Kabeljau</i> (<i>Gadus morrhua</i>) I. . .	weißgelblich	0,9289	1,4822	109,2
<i>Rochen</i> (<i>Raja Clavata</i>) II. . .	rötlichbraun	0,9345	1,486	130,8
<i>Trigon Pastinaca</i> III. . . .	hellgelb	0,9161	1,4752	80,4
<i>Heringshai</i> (<i>Lamna cornubica</i>) IV.	hellgelb	—	1,483	107,5
<i>Langer Dorsch</i> (<i>Morus longue</i>) V.	hellgelb	0,9285	1,4804	107,3
<i>Squalus borealis</i> *) VI. . . .	weißgelblich	0,9303	1,4704	73
<i>Gadus Carbonarius</i> VII. . . .	hellgelb	—	—	—
<i>Petersfisch</i> (<i>Zeus Faber</i>) VIII. . .	rot	—	—	—

*) Die REICHERT-MEISSLSche Zahl wurde zu 39,5 bestimmt. — *) Dieselbe wurde im TORTELLISchen App. ermittelt.

Lebertran von	SZ.	VZ.	HEINERsche Zahl	HÜBLSche Jodzahl	Acetylzahl	Glycerin %	Unverseifbares % *)
<i>Kabeljau</i> (<i>Gadus morrhua</i>) I. . .	4,08	188,10	93,0	152,5	4,0	10	1,83
<i>Rochen</i> (<i>Raja Clavata</i>) II. . .	4,86	186,1	93,4	178,5	11,25	12,33	1,48
<i>Trigon Pastinaca</i> III. . . .	0,77	160,2	96,0	105,7	7,05	6,82	12,55
<i>Heringshai</i> (<i>Lamna cornubica</i>) IV.	1,64	180,0	93,4	152,2	8,7	10,37	1,58
<i>Langer Dorsch</i> (<i>Morus longue</i>) V.	2,86	187,2	94,0	138,0	9,7	11,2	1,04
<i>Squalus borealis</i> VI. . . .	2,55	225,0	84,93	101,7	7,7	12,3	0,895
<i>Gadus Carbonarius</i> VII. . . .	—	170,0	94,0	136,1	—	—	0,935
<i>Petersfisch</i> (<i>Zeus Faber</i>) VIII. .	—	244,2	—	58,01	26,9	—	—

*) Das Unverseifbare wurde nach einem besonderen Verf. bestimmt.

Fettsäuren von	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Säure	164,6	169,6	158,1	168,9	190,1	199,7	—	—
Verseifung . .	195,6	196,7	166,2	195,8	197,05	208,1	—	—
Lactone . . .	31,0	27,1	18,1	26,9	6,95	8,4	—	—
F. °	25,5	31,0	28,25	28,2	29,3	20,9	—	—
E. °	21,07	24,3	21,7	22,5	23,5	15,2	—	—

Die Zus. der Fischtrane ist nach den Unters. der Vff. sehr verschieden. Zu ihrer Charakterisierung wurden auch die Farbenreaktionen (Einw. von H_2SO_4 , von rauchender HNO_3 , BECCHISCHE Rk. und Reagens von CAILLETET) herangezogen, doch könnte höchstens zum Nachweis des Lebertrane des langen Dorsch die zunächst gelbe, dann braune Färbung mit CAILLETETS Reagens (5 ccm Öl + 5 ccm Bsn. + 1 ccm Reagens) dienen. Schließlich besprechen Vff. noch die Unterschiede zwischen dem auf rationelle Weise gewonnenen Kabeljaulebertran u. dem braunen, durch Fäulnis erhaltenen und weisen besonders auf die Aldehydrk. als ein vorzügliches Mittel hin, um sich über die Qualität eines Dorschlebertrane zu vergewissern. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 191—99. Aug.) ROTH-Cöthen.

A. Trillat, *Über den Ursprung der Farbstoffniederschläge der Rotweine*. Auf XI. 2.

57

Grund seiner Beobachtungen folgert Vf., daß sich stets dann ein Farbstoffniederschlag im Rotwein bilden wird, wenn irgend ein Umstand die B. von Aldehyd oder die Vermehrung der im Wein bereits enthaltenen Aldehydmenge veranlaßt. Solche Umstände sind: rasche Lüftung, Altwerden und Krankheiten, vor allem das Bitterwerden u. Brechen der Weine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1439—41. [24/6.*])

DÜSTERBEHN.

P. Mazé und P. Pasottet, *Über die Fermente der kranken Weine, besonders über den Coccus anomalous und die Blausucht der Champagnerweine*. In Fortsetzung ihrer früheren Verss. (Ann. Inst. Pasteur 18. 4; C. 1904. II. 358) haben Vff. den morphologischen Charakter und die physiologischen Eigenschaften der isolierten Bakterien geprüft und gefunden, daß sie Milchsäure, Essigsäure u. CO_2 u. außerdem — in Ggw. von Lävulose und A. — Mannit erzeugen. Die Blausucht der Champagnerweine wird durch einen Mikroorganismus, *Coccus anomalous*, hervorgerufen, der auch in vielen Weiß- u. Rotweinen, sowie in Apfelwein, auftritt. Es werden einige Analysen der von Blausucht befallenen Weine mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 141—43. [8/7.*])

LÖR.

E. Kayser und A. Demolon, *Beitrag zur Kenntnis des Brantweins der Charente*. Läßt man Most von Weißweinträumen (Folle blanche) in halbgefüllten Ballons mit reiner Hefe (Charenter) 4—8 Monate altern, so treten starke Oxydationserscheinungen auf, die zu einer starken Anhäufung von Aldehyden, höheren Alkoholen, daneben zu SS. und Äthern führt. Zusatz von antiseptischen Mitteln, wie Ammoniumfluorid oder Sublimat, hebt auch bei Ggw. von Luft die Oxydation auf. In Fässern sind die Aldehyde weit weniger vermehrt. Die Menge der Aldehyde steht zu der der Äther in umgekehrtem Verhältnis. Einem Maximum der ersteren entspricht ein Minimum der letzteren und umgekehrt. Licht begünstigt das Auftreten höherer Alkohole, Dunkelheit das von flüchtigen SS. Vff. teilen die Analysen einiger Proben mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 205—8. [16/7.*])

LÖR.

Fr. Croner und Erieh Seligmann, *Über Ameisensäure enthaltende Konservierungsmittel; zugleich ein Beitrag zur Toxikologie der Ameisensäure*. Das *Werderol* ist nach den vorliegenden Unterss. eine stechend riechende Fl., D²⁰. 1,0314—1,0374, mit 10,9 Gew.-% festen Stoffen, darunter 0,026%, Mineralstoffen, und 11—14% Ameisensäure. — *Fructol*, D²⁰. 1,0320—1,0351, enthält 12,1—14,9% Ameisensäure, und *Alacet*, D²⁰. 1,1166, 47,1% Ameisensäure. — Zum sicheren Nachweis der in Fruchtsäften etwa vorhandenen sehr geringen Mengen von Ameisensäure empfiehlt es sich, 75—100 g Fruchtsaft mit 4 Tln. W. zu verd. und nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure (bis zur deutlich sauren Rk.) der Wasserdampfdest. zu unterwerfen. Die ersten 500 ccm des Destillats werden in NaOH aufgefangen, eingedampft, mit wenig (10 ccm) W. aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit einer klaren, konz. Lsg. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, bis kein Nd. mehr entsteht, versetzt, filtriert, der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Überschuß mittels eines geringen Überschusses von H_2SO_4 entfernt und die wieder filtrierte klare Fl. mit Sublimatlag. auf Ameisensäure geprüft.

Die konservierende Kraft der Ameisensäure ist bei diesen Versuchen von B. Proskauer geprüft worden. Die Entwicklungshemmung für Hefen, Milchsäurebazillen u. dgl. beginnt schon bei 0,15% Ameisensäuregehalt.

Die toxikologischen Verss. mit einmaligen größeren Dosen bewiesen von neuem, daß die Ameisensäure nicht nur ein Ätzmittel, sondern auch ein Blutgift ist. Die dauernde Einw. kleinerer Mengen Ameisensäure führte Veränderungen im Blute herbei; bei den Verss. an Kaninchen, namentlich aber an Hunden, ließen sich spektroskopisch Absorptionen im Blau und Rot beobachten, die auf das Vorhanden-

sein von Methämoglobin schließen lassen mußten. Die andauernde Darreichung sehr geringer Dosen von Ameisensäure übt allem Anscheine nach eine kumulative Wrkg. aus und führt zur Methämoglobinbildung; wie sich diese Darreichung beim Menschen stellen wird, ist aus den vorliegenden Verss. nicht ohne weiteres zu erschließen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 387—99. Berlin. Chem. Abt. des Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

R. W. Thatcher, *Ein Vergleich der verschiedenen Methoden der Backfähigkeit von Mehlen*. Aus den Resultaten vergleichender Unterss. über die verschiedenen zur Best. der Backfähigkeit von Mehlsorten bisher vorgeschlagenen Methoden zieht Vf. den Schluß, daß die nach jeder dieser Methoden ausgeführte Best. durch eine Backprobe ergänzt werden muß, wenn maßgebende Folgerungen aus den Resultaten gezogen werden sollen. Die bei Bäckern gebräuchlichen Schwammproben geben nur bei glutenarmen Mehlen einigen Anhalt. Da diese Proben nahezu ebensoviel Arbeit u. reichlich ebensoviel Sorgfalt erfordern, als vollkommene Backproben, sollten sie zugunsten der letzteren aufgegeben werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 910 bis 921. Juni. PULLMAN. Lab. of the Washington Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

Agrikulturchemie.

A. Müntz und P. Nottin, *Studien über den Wert des Calciumcyanamids als Stickstoffdünger*. Vff. teilen die Ergebnisse ausgedehnter Laboratoriums- und Anbauverss. mit Calciumcyanamid mit, bei denen festgestellt werden konnte, daß der neue Stickstoffdünger dieselbe Wrkg. wie Ammoniumsulfat hat. Falls Calciumcyanamid zu einem Preise angeboten wird, der nicht höher ist als der des Ammoniumsulfats, so dürfte das neue Düngemittel berufen sein, als Ersatz der letzteren zu dienen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] 21. II. 541—56. August.) BRAHM.

W. von Knieriem u. A. Buschmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Fütterung auf die Milchsekretion des Rindes. I. Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Cocoskuchen, Trockentrebern und Weizenkleie auf die Menge und Zusammensetzung der Milch und die Zusammensetzung des Butterfettes*. (Unter Beteiligung von W. von Knorre u. O. Girgensohn) Die unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nach dem Gruppensystem durchgeführten Verss. ließen erkennen, daß Cocoskuchen der Weizenkleie gegenüber die Milchmenge, den Fettgehalt der Milch u. die Fettmenge erhöhten, während die Trockentreber zwar die Milchmenge und ein wenig auch die Fettmenge erhöhten, den Fettgehalt der Milch aber unverkennbar herabdrückten. Die ungleiche Wrkg. der Futtermittel erklärt sich nicht aus den Unterschieden im Nährstoffgehalt; es muß vielmehr angenommen werden, daß der Produktionswert mancher Futtermittel außer durch ihren Gehalt an verdaulichen Nährstoffen noch durch gewisse ihnen eigentümliche spezifische Nebenwrkkgg. bedingt wird, die in der Produktion und der Zus. der Milch (und auch der Milchtrockensubstanz) in erheblichem Grade zum Ausdruck kommen. Ein weiterer mit 2 Kühen angestellter Vers. bestätigte die gefundenen Resultate.

Bezüglich des Butterfettes wurde festgestellt, daß seine Zus. erheblich durch die Ernährung und die Zus. des im Futter enthaltenen Fettes beeinflußt wird. Die Cocoskuchen lieferten ein Butterfett mit der niedrigsten Jodzahl und der höchsten VZ., entsprechend den Konstanten des Cocoskuchenfettes, die Trockentreber ein Butterfett mit höherer Jodzahl und niedrigerer VZ., als die Weizenkleie, während sich nach den Konstanten dieser Futtermittelfette die umgekehrte Wrkg. hätte er-

warten lassen. Dieses Ergebnis spricht indessen nicht gegen die aus anderen Vers., über die später berichtet werden soll, gezogene Folgerung, daß Nahrungsfett in die Milch übergeht, da bei der Weizenkleiefütterung wesentlich geringere Fettmengen verabreicht werden, als bei der Trockentreberfütterung. Die Konsistenz der Butter folgte den Jodzahlen, bezw. dem Oleingehalt. Auf die Qualität der Butter wirkten die Cocoskuchen in einer Gabe von 2 kg pro Kopf und Tag am günstigsten. (Landw. Jahrb. 36. 185—240. 29/4. Peterhof. Versuchsfarm.)

MACH.

W. von Knieriem und A. Buschmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Ernährung auf die Milchsekretion des Rindes. II. Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Cocoskuchen, Leinkuchen und Rapskuchen auf die Menge und Zusammensetzung der Milch und die Zusammensetzung des Butterfettes.* (Unter Beteiligung von O. Girgensohn.) Bei weiteren, in analoger Weise (vgl. das vorst. Ref.) durchgeführten Vers. bewirkte der Ersatz von Cocoskuchen durch Leinkuchen eine geringere Erzeugung an Milch und MilCHFett, sowie eine Depression des Fettgehaltes trotz der gleichen Gesamtmenge der verdaulichen Nährstoffe, des höheren Eiweißgehaltes und der günstigen diätetischen Wrkg. der Leinkuchen. Die verdaulichen Nährstoffe der Leinkuchen können daher für die Zwecke der Milchbildung denen des Cocoskuchens nicht als gleichwertig angenommen werden. Bei Ersatz von Cocoskuchen durch Rapskuchen stieg die Milchmenge, während die erzeugte Fettmenge etwas, der Fettgehalt der Milch erheblich erniedrigt wurden. Die Vers. zeigen ferner, daß eiweißreichere Rationen nicht immer einer eiweißärmeren bei der Milchviehfütterung vorzuziehen sind, daß eine fettreiche Ration nicht notwendig auch eine fettreiche Milch erzeugt, und daß Rationen mit gleichem Fettgehalt und im übrigen gleichem Nährstoffgehalt für die Erzeugung von MilCHFett nicht gleichwertig sind.

Ein Vers., bei dem Rüböl, Leinöl, bezw. Cocosöl als Zulage zu einem im übrigen reichlichen Produktionsfutter verfüttert wurde, ergab, daß der Fettgehalt der Milch nur nach Cocosöl bei einer Kuh etwas stieg, nach Leinöl und besonders nach Rüböl stark herabgedrückt wurde; dagegen nahm der Milchertrag im allgemeinen zu.

Auf das Butterfett äußerte sich die Wrkg. der im zuerst erwähnten Vers. verfütterten Kuchen in der Weise, daß den Konstanten des Fettes der jeweilig verabreichten Kuchen entsprechend die des Butterfettes erhöht, bezw. erniedrigt wurden; so daß auch hier angenommen werden muß, daß das Nahrungsfett zum Teil in die Milch übergeht. Bestat. der FF. der Butterfette zeigten, daß zwischen diesen und der Konsistenz der Butter keine notwendige Beziehung besteht. (Landw. Jahrb. 36. 241—65. 29/4. Peterhof. Versuchsfarm.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Luigi Colomba, *Apophyllit von Traversella.* Der für die Vorkommen von Traversella neu beobachtete Apophyllit bildet klare, oft 3—4 mm hohe Krystalle, in denen sich immer die Formen (001) (100) (111) neben den sehr seltenen Formen 310 210 und dem Dioktaeder 1155 vorfinden. Die quantitative Analyse ergab in %: 53,03 SiO₂, 26,06 CaO, 4,29 K₂O und 16,72 H₂O-F. In einer zweiten Probe ergab sich der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu 16,68%. Die Entw. saurer Dämpfe begann bei 400°, der Gehalt an Fl wurde zu 0,87, bezw. 0,48%, direkt zu 0,87%, bestimmt, so daß also bei 400° schon ganz geringe Mengen F sich verflüchtigt haben. Vf. hat noch die Gewichtsverluste beim Erhitzen von 100—400° genau bestimmt u. gefunden, daß von den 19 Mol. des Apophyllits von Traversella 1,03 Mol.

bei 100—200°, 10,82 Mol. bei 200—285° und 7,14 Mol. bei 285—400° abgespalten werden. Vf. nimmt für den Apophyllit von Traversella die Formel:



an. Vf. teilt noch weitere Verss. mit, nach denen der Apophyllit teilweise das bei 260—400° abgespaltene W. wieder aufzunehmen vermag, u. zwar betrug die Menge des wiederangenenommenen W. 2,5%, sowohl bei einer Probe, die nur auf 260° erhitzt war (anfänglicher Verlust 6,5%), wie bei einer solchen, die auf 400° erhitzt worden war (Verlust 16,03%). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 966—75. Turin. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. H. Van't Hoff, Untersuchungen über die Bildung ozeanischer Salsablagerungen. II. *Borocalcit und die künstliche Darstellung von Ascharit* (vgl. Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 301; C. 1907. I. 1453). A. *Borocalcit*, $(\text{CaO})(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist in der Literatur als Mineral beschrieben, aber selten erwähnt und auch als *Bechilit* bezeichnet worden. Nachdem die natürlichen Calciumborate Pandernit, Colemanit (Tetracalciumpenta-, Dicalciumtriborat) künstlich dargestellt und ihre Beziehungen zu Boronatrocalcit erörtert waren, schien der Weg zur Erhaltung von Borocalcit geöffnet. Allein weder dieser, noch eifriges Forschen nach natürlich vorkommendem Mineral führte zum Ziel. Es gelang aber die Herst. des bestausgebildeten *Colemanits*. 11 g CaO wurden in einem Teil von 594 cem W. gel., 61 g B_2O_3 im anderen. Zunächst wurde bei 40°, nach 3 Wochen bei 83° in Porzellanflasche erhitzt, und nach 2 Monaten war besonders gut ausgebildeter Colemanit entstanden.

B. Abschluß und Zusammenfassung der Calciumboratuntersuchung. Hier wird unter Zugrundelegung eines Schemas, das alle konstanten Lagg., soweit sie sich auf Sättigung von NaCl, Anwesenheit von Sulfaten, Mg und K beziehen, enthält, die Folge beim Krystallisieren zusammenhängend dargestellt; vgl. das Original.

C. Ascharit. 1. Vorkommen und Zusammensetzung. Ascharit fand sich im Kainit und Steinsals von Schmidtmannshall, und neben Kainit, Leonit und Polyhalit in Neu-Staßfurt, ist wl. in $\frac{1}{10}$ -n. HCl und hat die Zus. BO_2MgH . — 2. Künstliche Darstellung und mittlere Valenz. Daß sich diese Verb. schwierig darstellen läßt, hat sich durch Anwendung einer schon früher angedeuteten Regel gezeigt. Nach dieser steigt die Verzögerung der künstlichen Mineralbildung an von den Salzen der HCl zu denjenigen der H_2SO_4 und der H_3BO_3 und bei den Basen von KOH und NaOH zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und läßt sich folgendermaßen annähernd quantitativ formulieren:

$$\text{NaCl} = \frac{1 + 1}{1 + 1} = 1; \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ und } \text{H}_2\text{O} = \frac{2 + 2}{2 + 1} = 1,33;$$

$$(\text{MgO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)\text{H}_2\text{O} = \frac{4 + 6 + 4}{2 + 2 + 3} = 2.$$

Dieser Zahl entspricht ungefähr der Gedanke „mittlerer Valenz“. Man erhält sie als Quotient zweier Summen, in deren ersterer Na, K, Cl = 1, Ca, Mg, SO_4 = 2, B_2O_3 = 6, H_2O = 4 zu nehmen ist, während in der zweiten Na, K, Cl, Ca, Mg, SO_4 mit 1, B_2O_3 mit 2, H_2O mit 3 fungieren. Die Zahl 1,33 äußert sich durch leichte Übersättigung ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 1,5 (Borax) scheidet sich beim Impfen schon nicht mehr schnell aus. Bei 1,6 (Glauberit) treten instabile Zwischenformen auf. Boracit 2,56 ist zwar noch künstlich darzustellen, aber nur mit wasserfreien Mineralien. Franklandit liegt innerhalb des Erreichbaren, vom Borocalcit 1,88 kann das nicht behauptet werden. — 3. Vom Ascharit, der mit 2 fungiert, war voraus-

zusehen, daß seine Darst. mit Schwierigkeiten verbunden sein würde. Aus dem bereits vorhandenen Daten über die Mg-Borate war zu entnehmen, daß Ascharit aus $MgCl_2$ -armen Lagg. entsteht, während das Verhältnis zwischen Borsäure und Base mit dem $MgCl_2$ -Gehalt ansteigt. Als meist geeigneter Weg stellte sich heraus, daß sich Pinnoit beim Erhitzen mit gesättigtem $NaCl$ unter Abgabe seiner Borsäure in mit Ascharit verwandte Verbb. umlagert. Als dann im Einschmelzrohr 8 Tage bei 150° erhitzt wurde, stellte sich auch die für Ascharit charakteristische Schwerlöslichkeit in verd. HCl ein. Aus Boracit entsteht in Lagg., die sich zur B. von basischen Mg-Boraten eignen, bei 83° ein Prod. in haarfeinen Nadeln, das wohl Ascharit ist. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 652—63. 18/7.)

MEUSSER.

Analytische Chemie.

John Marshall, *Notiz über eine Fehlerquelle beim Gebrauch gewisser Petroläther als Extraktionsmittel*. Käuflischer P.Ae. aus den Ölgefiliden Pennsylvanias wurde sorgfältig fraktioniert und die zwischen 20 und 50° übergehende Fraktion längere Zeit bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen, aber einen Luftraum enthaltenden Gefäß dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt. Wurde das so behandelte Prod. zunächst bei Zimmertemperatur und dann über H_2SO_4 eingedunstet, so hinterließ stets ein gelblicher, wachsartiger Rückstand, welcher bei dreistündigem Erhitzen auf 100° schwarz u. dann beim Erkalten hart wurde. So hinterließen z. B. 200 ccm der bei 20 — 50° übergehenden Fraktion nach 30tägigem Stehen $0,0072$ g nicht flüchtigen Rückstand. — Im Anschluß daran sei erwähnt, daß beim Eindampfen von KAHLBAUM'schem, über Na destilliertem Äthyläther gleichfalls ein nicht flüchtiger Rückstand resultierte. (Amer. Journ. Pharm. 79. 315—17. Juli. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)

HENLE.

K. W. Zimmerschied, *Ein neuer Apparat zum Polieren von Metallteilen*. Vf. beschreibt einen App. zum Polieren von Metallteilen für metallographische Untersuch., durch welchen die Mißstände beseitigt werden sollen, die sich herausstellen, wenn ein App., der so konstruiert ist, wie es die käuflichen App. zu sein pflegen, von einer größeren Anzahl verschiedener Personen benutzt wird. Näheres ist aus dem Original u. dessen Abbildungen zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 855—58. Juni [14/3.] Ann Arbor. Univ. of Michigan.)

ALEXANDER.

Frederic E. Ives, *Ein neues Colorimeter*. Vf. beschreibt ein nach dem von MAXWELL angegebenen Prinzip konstruiertes Colorimeter, das jedoch handlicher gebaut ist, und statt eines Prismas sich eines Gitters bedient und für direkte Durchsicht geeignet ist. Das Gesichtsfeld ist so geteilt, daß die eine Hälfte durch einen zentralen Schlitz und die andere durch drei seitlich nebeneinander liegende Schlitz für die Dreifarbenmischung erhellt wird. Die von diesen ausgehenden, durch eine vorgeschaltete Linse abgelenkten blauvioletten, grünen, roten Strahlen werden durch das Gitter parallel gemacht und lassen gemeinsam das zweite Gesichtsfeld erleuchtet erscheinen. Über weitere Einzelheiten und die Benutzung des Colorimeters sei auf das Original verwiesen. (Journ. Franklin Inst. 164. 47—56. Juli. [25/4.]

MEUSSER.

Paul Funke & Co., *Flachbutyrometer mit Präzisionseinstellung*. Um die richtige Einstellung des Instruments für die Ablesung zu erleichtern, ist am unteren Teil des Skalenrohres ein schmaler, matter, scharf begrenzter, ringförmiger Streifen angebracht, der bei senkrechter Haltung in Augenhöhe wie ein Schild erscheint,

während bei abweichender Haltung der auf der Rückseite befindliche Teil des Ringes hervortritt. (Milch-Ztg. 38. 376—77. 10/8. Berlin.)

BUSCH.

Arnold Jacobsen und Georg Landesen, *Über Verwendung des Palladiums als Kontaksubstanz bei der Elementaranalyse*. Die leichte Oxydierbarkeit und Reduzierbarkeit des Pd, sowie seine Fähigkeit, bei Rotglut KW-stoffen den H zu entziehen, lassen dieses Metall mehr als Pt geeignet als Kontaksubstanz bei der Elementaranalyse erscheinen. Schon DENNSTEDT wies auf die Verwendbarkeit des Pd hin, ohne indessen Verss. hierüber zu veröffentlichen. — Vff. benutzen die Kontaksubstanz in Form von Palladiumasbest mit 17,7% Metall; sie sind, auf Grund ihrer Beobachtungen der Ansicht, daß das von DENNSTEDT angeführte Zurückgehaltenwerden von S und Cl nicht, wie genannter Forscher meint, der Einw. des Asbests, sondern vielmehr der des Pt zugeschrieben werden muß. Pt hält selbst bei Rotglut hartnäckig H_2SO_4 zurück, während in dem angewandten Pd-Asbest nie H_2SO_4 nachgewiesen werden konnte. — Zu den Verbrennungen diente ein schwer schmelzbares Kaliglasrohr von 30—35 cm Länge und ca. 1 cm Weite; auf eine Länge von ca. 15 cm ist dieses Rohr — etwa 6 cm von dem einen Ende — auf den halben Durchmesser verengt. Diese Einschnürung enthält die Kontaksubstanz, etwa 1,6 g, so daß ca. 0,3 g Pd zur Verwendung kommen. Zur Oxydation ist O erforderlich; Luft genügt nur bei C-armen, O-reichen Stoffen. Die Verbrennung wird, mit einigen Modifikationen, nach den Vorsehriften von DENNSTEDT ausgeführt u. ist abhängig von der Natur der zu verbrennenden Substanz. Bequem verfolgen läßt sich der Gang der Verbrennung, wenn man zwischen Schiffchen und Kontaksubstanz ein erbsengroßes Stück Pd-Asbest legt — dieses zeigt bei normalem Gang ein schwaches Glühen, das bei zu raschem Verdampfen heller wird. N-, sowie S-haltige Substanzen werden nach DENNSTEDT unter Anwendung von Bleihyperoxyd verbrannt. Verss. in Substanzen, die gleichzeitig N und S enthalten, neben dem S zugleich C und H zu bestimmen, waren bisher erfolglos, da das Bleihyperoxyd wohl die H_2SO_4 , nicht aber die Stickoxyde zurückhielt. — Vff. führen viele Beleganalysen an, welche die Zweckmäßigkeit der Methode dartun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3217—25. 20/7. [5/7.] Dorpat. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

W. Hansen Rawles, *Ein Calorimeter für flüchtige, flüssige Heizstoffe, insbesondere für Petroleum*. Vff. hat das von DARLING (Engineering 1906. 21/9.) beschriebene Calorimeter derart abgeändert, daß es bei einfacher Handhabung zuverlässigere Werte als der ursprüngliche App. gibt. Besonders erwähnenswert ist, daß die Verbrennungsgase nach ihrem Austritte unterhalb der Glocke, in welcher die Verbrennung erfolgt, eine Cu-Spirale durchziehen müssen, die 36 Zoll lang ist — bei 9 Zoll Höhe des ganzen App. — und eine vollkommene Übertragung der Wärme der Gase an das umgebende W. vermittelt. Die Messinglampe von 3 bis 4 ccm Fassungsraum, die das zu verbrennende Petroleum enthält, kann durch W. gekühlt werden, um ihre Überhitzung zu vermeiden. Eine einfache Vorrichtung ermöglicht es, dieses W., das beträchtlich wärmer ist als das äußere, nach erfolgter Verbrennung mit diesem zu mischen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 665—67. 29/6. [3/6.*].)

RÜHLE.

Georges de Voldere und Guillaume de Smet, *Neue Methode der Analyse verbrennbarer Gase*. Im Anschluß an ihre früheren Unterss. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 365; C. 1907. I. 842) beschreiben Vff. Methode u. Theorie des Analysenganges. Es seien $A_1, A_2, A_3, \dots$ die Gasvolumina für die Ausführung der Operationen 1, 2, 3, $\dots$ $C_1, C_2, C_3, \dots$ die Kontraktionen nach Verbrennung oder Absorption. $D_1, D_2, D_3, \dots$ die Volumina der durch Verbrennung entstandenen CO_2 .

1. Vollständige Verbrennung von A_1 Gas mit Luft. B' = Volumen des zugefügten O_2 , O_2 = Volumen des überschüssigen O_2 (bestimmt durch Absorption in KOH und alkal. Pyrogallollosg.). Dann ist:

$$A_1 + B' - (C_1 + D_1 + O_2) = \text{Stickstoff.}$$

2. Absorption aus A_2 (neue Probe) durch alkal. Pyrogallollosg. Absorbierte Gase: O_2 , CO_2 u. ein Teil $\left(\frac{1}{a}\right) C_nH_{2n-2}$ (C_2H_2). Kontraktion: C_2 . Das restierende Gas B_2 wird in zwei Volumina, A_3 und A_4 , geteilt. $B_2 = A_3 + A_4$.

3. Vollständige Verbrennung von A_3 mit Luft. Man mißt C_3 und D_3 . Die Differenz zwischen $C_1 - C_2$ und $D_1 - D_2$ rührt von: $O_2 + CO_2 + \frac{1}{a} C_2H_2$ her, die bei der ersten Verbrennung zugegen waren, bei dieser fehlten. Da C_1 bekannt ist, erhält man für die einzelnen Bestandteile folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x &= (D_1 - D_2) - \frac{12}{5} (C_1 - C_2) \dots\dots\dots CO_2 \\ y &= C_2 + 2(C_1 - C_2) - (D_1 - D_2) \dots\dots\dots O_2 \\ z &= \frac{2}{5} (C_1 - C_2) \dots\dots\dots \frac{1}{a} C_2H_2. \end{aligned}$$

4. Absorption aus A_4 durch rauchende HNO_3 . Es verschwindet der Rest C_nH_{2n-2} (C_2H_2) u. ein Teil $\left(\frac{1}{b}\right) CO$. Nach Absorption der nitrosen Dämpfe durch KOH bleibt $B_4 = A_5 + A_6$.

5. Vollständige Verbrennung von A_5 . Man mißt C_5 und D_5 . Die Differenzen $C_3 - C_4$ und $D_3 - D_4$ rühren von den durch HNO_3 absorbierten Gasen $\frac{1}{b} CO + \left(1 - \frac{1}{a}\right) C_nH_{2n-2}$ her. Es ist:

$$\begin{aligned} x &= C_4 + 2(C_3 - C_4) - (D_3 - D_4) \dots\dots\dots \frac{1}{b} CO \\ y &= (D_3 - D_4) - 2(C_3 - C_4) \dots\dots\dots \left(1 - \frac{1}{a}\right) C_nH_{2n-2}. \end{aligned}$$

6. Absorption von $C_nH_{2n} + C_nH_{2n-2}$ durch Br-Wasser oder rauchende H_2SO_4 . Man mißt C_6 und teilt den Rest: $B_5 = A_7 + A_8$.

7. Vollständige Verbrennung von A_7 und Messung von C_7 und D_7 . Es ist, da die Differenzen $C_5 - C_4$ und $D_5 - D_4$ von dem Verschwinden von $C_nH_{2n} + C_nH_{2n-2}$ herrühren:

$$\begin{aligned} x &= 2(C_5 - C_4) - (D_5 - D_4) - C_6 \dots\dots\dots C_nH_{2n} \\ y &= 2C_6 - 2(C_5 - C_4) + (D_5 - D_4) \dots\dots\dots C_nH_{2n-2}. \end{aligned}$$

8. B_6 ist ein Gemenge von $CO + H_2 + C_nH_{2n+2} + N_2$, das aus A_8 durch partielle Verbrennung von $CO + H_2$ über Pd-Asbest näher bestimmt wird. Man mißt C_8 und D_8 und erhält sofort die Werte für H_2 und CO . Für letzteres ist der Betrag $\frac{1}{b} CO$ aus 4. und 5. zu berücksichtigen. Es ist dann:

$$\begin{aligned} x &= D_8 \dots\dots\dots \left(1 - \frac{1}{b}\right) CO \\ y &= \frac{2}{3} \left(C_8 - \frac{D_8}{2}\right) \dots\dots\dots H_2. \end{aligned}$$

Bestüglich der weiteren Einzelheiten der Theorie muß auf das Original verwiesen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 233—41. 16/6.) LON.

Kilhard Alfred Mitscherlich, *Eine chemische Bodenanalyse für pflanzenphysiologische Forschungen*. Aus pflanzenphysiologischen Gründen muß angenommen werden, daß für die Nährstoffaufnahme der Pflanzen nur die in CO_2 -haltigem W. l. Salze in Betracht kommen. Das Maximum der verfügbaren Salze des Bodens sind die in mit CO_2 gesättigtem W. l. Salze, auf deren Best. es bei der Ermittlung der aufnehmbaren Bodenbestandteile allein ankommt. Vf. hat daher ein für den vorliegenden Zweck geeignet erscheinendes Verf. ausgearbeitet, das nach Erörterung der Beziehungen, welche zwischen der Löslichkeit der Salze im Boden und der Zeit, dem CO_2 -Gehalt des W., der Wassermenge, sowie der Temperatur bestehen, in der nach zahlreichen Vorvers. jetzt eingehaltenen Ausführungsweise beschrieben wird. Zur Herst. der Bodenauszüge verwendet Vf. eine mit Rührvorrichtung versehene, in einem Wasserbad auf konstante Temperatur (30°) gehaltene große Extraktionsflasche, in welcher die Bodenprobe von 2 l W. unter Durchleitung eines CO_2 -Stromes $11\frac{1}{2}$ Stdn. lang extrahiert wird. Die Bodenlag. wird dann mittels eines mit evakuierter Flasche verbundenen Tonfilters geklärt. Vf. beschreibt sodann die zur Best. des gel. Stickstoffs, Kalis, Kalks und der Phosphorsäure angewandten Methoden und die zur Prüfung der Genauigkeit dieser Methoden, bzw. zur Ermittlung ihrer Fehler angestellten Unterss. Mit Hilfe dieses Verf. wurden zunächst die Gesetzmäßigkeiten verfolgt, die sich durch die Veränderung einer Variablen (Zeit, CO_2 -Gehalt des W., Temperatur, Wassermenge) unter Fixierung der übrigen erkennen lassen. Hierbei zeigte sich, daß die chemische Analyse ausreichte, um diese Gesetzmäßigkeiten zu finden, da die gesetzmäßigen Abweichungen außerhalb der zuvor festgestellten Fehlergrenzen liegen. Vf. teilt sodann noch einige Resultate mit, die sich bezüglich der chemischen Umsetzungen im Boden, des Nachweises der chemischen Düngung und des Einflusses der Düngung auf die Umsetzungen im Boden ergeben haben, und erörtert die praktisch-wissenschaftlichen Folgerungen, die sich aus diesen Unterss. ableiten lassen. Näheres s. Original. (Landw. Jahrb. 36. 309—69. 29/4. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. der Univ., Abt. f. Pflanzenbau.)

MACH.

Alexius de'Sigmond, *Chemische Methode zur Bestimmung der ausnutzbaren Phosphorsäure in Böden*. SCHLOESING FILS (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1004; C. 99. I. 1135) hat über Verss. berichtet, aus denen hervorgeht, daß die im Boden enthaltene Phosphorsäure in einen leichter und einen schwerer löslichen Anteil geschieden werden muß. Vf. ist bei analogen Verss. mit 11 ungarischen Böden zu entsprechenden Resultaten gelangt. Wenn man, von dest. W. ausgehend, die Acidität der Bodenlag. durch steigenden Zusatz von HNO_3 erhöht, so steigt der Gehalt der Bodenlag. an gelöster Phosphorsäure mit der Endacidität der Lag. Erreicht die Endacidität 200 mg N_2O_5 pro l, so bleibt bei weiterem Ansteigen der Endacidität bis zu 1000 mg N_2O_5 pro l der Gehalt an gelöster Phosphorsäure praktisch konstant, um dann wieder schnell zu steigen. Vf. hat dann durch eine größere Anzahl von Feld- u. Topfverss. mit verschiedenen ungarischen Böden festzustellen versucht, ob eine Beziehung zwischen der Ausnutzbarkeit und dem Gehalt des Bodens an leicht löslicher Phosphorsäure bestehe. Die zu den Feld- u. Topfverss. benutzten Böden wurden auch nach der folgenden Methode untersucht:

I. Best. der Basizität. 25 g trockener, gesiebter Boden (Maschendurchmesser des Siebes 1 mm) in einem Becherglase mit etwas W. und 10 ccm HNO_3 -Lsg. (10 g N_2O_5 im l) zum Sieden erhitzt, bis alle CO_2 entwichen ist. Die Fl. wird dann mit Lackmuspapier geprüft und das Erhitzen mit je 10 ccm HNO_3 -Lsg. in gleicher Weise wiederholt, bis die Fl. deutlich sauer reagiert. Den Inhalt des Becherglases überträgt man nun in eine 500 ccm-Flasche, füllt zur Marke auf und ermittelt in 50 ccm des Filtrates den Gehalt an überschüssiger S. durch Titration mit eingestellter KOH-Lsg. (1 ccm = 10 mg N_2O_5), unter Verwendung von Methylorange

als Indicator. Die von 25 g des Bodens neutralisierte Menge N_2O_5 , in mg bezeichnet die *Basizität des Bodens*. Bei Böden, die bei Zusatz von etwas S. deutlich aufbrausen, erwies es sich als besser, nur 5 g statt 25 g zu nehmen.

II. Herst. der Bodenlsg. Die Acidität der für die Best. der Phosphorsäure fertigen Lsg. (die Endacidität) soll zwischen 200—1000 mg N_2O_5 im l liegen. Um dies zu erreichen, nimmt man bei Böden, die praktisch keine Spur von Carbonat enthalten, oder deren Basizität unter dem Wert von 1000 mg N_2O_5 liegt, für 25 g Boden nur 10 ccm der eingestellten HNO_3 -Lsg., bei Böden von einer Basizität zwischen 1000—4000 mg N_2O_5 , die zur vollkommenen Neutralisation von 25 g Boden gerade ausreichende Menge u. bei noch stärker basischen oder sehr carbonatreichen Böden 5—10 ccm weniger von der eingestellten HNO_3 -Lsg., als zu vollkommenen Neutralisation erforderlich sind. 25 g des lufttrockenen Bodens werden in einer Literflasche mit 100 ccm W. und der den angegebenen Regeln entsprechenden Menge der eingestellten S. versetzt, die Lsg. nach dem Entweichen der CO_2 auf 1000 ccm gebracht und im Schüttelapp. $\frac{1}{2}$ Stde. lang langsam geschüttelt. Nach 16-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. lang geschüttelt. 25 ccm der filtrierten Lsg. benutzt man zu Best. der Endacidität und stellt eine neue Lsg. her, falls die Endacidität nicht, wie gewünscht, zwischen 200 und 1000 mg N_2O_5 liegt.

III. Best. des Phosphorsäuregehaltes der Lsg. Liegt die Endacidität innerhalb der angegebenen Grenzen, so werden 800 ccm der filtrierten Lsg. nach Zusatz von etwas 20%ig. Ammoniumnitratlsg. auf ca. 100 ccm eingedampft, filtriert, mit 50—100 ccm Ammoniummolybdatlsg. versetzt, zur vollständigen Fällung gelinde erwärmt. Der abfiltrierte Nd. wird mit etwas 5%ig. HNO_3 gewaschen, in NH_3 gelöst, die Lsg. mit überschüssiger HCl , dann wieder mit überschüssigem NH_3 versetzt und in der üblichen Weise mit Magnesiamischung gefällt. Da zuweilen nur sehr wenig P_2O_5 zugegen ist, muß 48 Stdn. lang zur vollständigen Fällung stehen gelassen werden. Die gefundene Menge P_2O_5 mit 5 multipliziert, gibt den %-Gehalt des Bodens.

Bei 11 von 94 untersuchten Böden hatte Phosphatdüngung die Erträge nicht beeinflusst. Diese wiesen nach der angegebenen Methode einen Gehalt von 0,074 bis 0,085% löslicher Phosphorsäure auf. Die verbleibenden 83 Böden zeigten alle Mangel an ausnützbarer Phosphorsäure. Nach den Resultaten der chemischen Prüfung lassen sich diese 83 Böden in die folgenden 5 Gruppen einteilen:

	Basizität N_2O_5 mg	Lösliche P_2O_5 in 100 g	
		Durchschnitt	Maximum
1. Gruppe	0—300	5,5 mg	6,0 mg
2. „	300—600	13,0 „	30,0 „
3. „	600—900	27,6 „	45,0 „
4. „	900—4000	36,4 „	60,0 „
5. „	über 4000	49,1 „	72,0 „

Bei der 5. Gruppe erreicht das Maximum des P_2O_5 -Gehaltes nahezu die unterste Grenze des P_2O_5 -Gehaltes der P_2O_5 -reichen Böden, doch kommt ein solches Maximum nur selten vor. Die Resultate der Düngungsvers. stehen vollkommen im Einklang mit dem nach der angegebenen Methode ermittelten Gehalt an löslicher P_2O_5 . Vf. hält deshalb die so bestimmte P_2O_5 für identisch mit der ausnützbarer Phosphorsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 929—36. Juni. Budapest [Ungarn.] ALEX.

E. Seligmann, Über die Prüfung gereinigter Abwässer auf ihre Zersetzungsfähigkeit. Die Reduktion von Methylenblau ist von vielen Analytikern verwendet worden, um biologische Vorgänge in Fl. mit organischen Stoffen, wie Milch, fest-

zustellen (SCHARDINGER, SMIDT, SELIGMANN, vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96; Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 50. 97; 52. 161; C. 1905. II. 58; 1906. I. 772). SPITTA und WELDELT haben organische Farbstoffe, darunter das Methylenblau, zur Prüfung von gereinigten Abwässern auf ihre Zersetzungsfähigkeit benutzt (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 6. 160; C. 1906. I. 711). Auf Veranlassung PROSKAUERS hat Vf. Unterss. über die Frage angestellt, ob irgend welche Parallelen zwischen dem Reduktionsvermögen eines Abwassers und seiner Fäulnisfähigkeit bestehen. Hierzu wurden in Anlagen verschiedenster Art gereinigte Abwässer herangezogen. In sterile Reagensgläser kommen fallende Mengen des betreffenden Abwassers, nämlich je 10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 und 0 ccm; die Fll. werden mit sterilisiertem Leitungswasser auf 10 ccm Inhalt aufgefüllt und erhalten 3 Tropfen einer Methylenblaulsg. (1 g des Farbstoffs in 20 ccm absol. A. u. 29 ccm dest. W.). Der Luftabschluß wird durch Übersichten von fl. Paraffin bewirkt. Die Röhren kommen 24 Stunden in den Brutschrank bei 37°; die Entfärbung wird nach 1, 2, 3 und 24 Stunden kontrolliert. Wesentlich ist nur die Kontrolle nach 24 Stunden, da die anderen Kontrollseiten nur den allmählichen Verlauf der Reduktion anzeigen. Befinden sich nämlich die zu untersuchenden Proben in stinkender Fäulnis, so ist der Entfärbungsprozeß in den ersten Stunden ein unregelmäßiger.

Die Beobachtungen lassen darauf schließen, daß eine regelmäßig ansteigende Reduktionskurve, d. h. eine Reduktion, die bei Prüfung des gleichen, aber an verschiedenen Tagen angesetzten Abwassers durch abnehmende Mengen desselben hervorgerufen wird, stets die Bedeutung haben muß, daß das betreffende Abwasser weiterer energischer Zers. fähig ist; eine abfallende oder längere Zeit gleich bleibende Reduktionskurve, daß das Abwasser nicht mehr nennenswerte Mengen zersetzbarer organischer Stoffe besitzt. Sein Reinigungseffekt ist also der höhere. In der Konstruktion der Reduktionskurve haben wir ein weiteres Mittel, den Reinigungseffekt einer Kläranlage zu beurteilen, und zwar eine Methode, die exaktere und sicherere Schlüsse zuläßt, als dies mit Hilfe der Faulproben oder der Best. der Oxydierbarkeit bisher möglich war. Die Angaben von SPITTA und WELDELT über den wenig deutlichen Zusammenhang zwischen „organischer Substanz“ (KMnO_4 -Verbrauch) und Reduktionsvermögen fanden sich bestätigt. Es ist aber nicht die organische Substanz im allgemeinen, die die Reduktionswrgk. auslöst, sondern die Reduktionskraft bildet einen Maßstab für die im Augenblick der Unters. vorhandene bakterielle Zersetzungsgröße organischer Substanzen, d. h. für die in bestimmten Phasen der bakteriellen Zers. aus den anwesenden organischen Bestandteilen entstehenden, reduzierenden Stoffe.

Die einmalige Unters. des Reduktionsvermögens einer Probe genügt daher nicht, um den Reinigungseffekt einer Anlage zu beurteilen. Konstruiert man sich dagegen durch häufige, in kurzen Zwischenräumen wiederholte Unterss. derselben Probe eine Kurve des Reduktionsvermögens, so erhält man ein klares Bild über den Verlauf der Zers. im Abwasser. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 370 bis 386. 24/5. Berlin. Chem. Abt. des Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

A. Fischer, *Elektroanalytische Schnellbestimmungen unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale*. SAND hat kürzlich (S. 425) eine Form der rotierenden Elektrode beschrieben, die zur elektroanalytischen Schnellbest. unter gleichzeitiger Messung des Kathodenpotentials geeignet ist. Die Elektrodenform ist jedoch nicht handlich, weil infolge der Rotation der Netzelektrode die Anwendung von Quecksilberkontakten erforderlich wird. Man kann die Methode daher verbessern, indem man die Elektroden fest läßt u. nur die Lsg. mittels eines Glasrührers in Rotation

hält. Eine Abbildung zeigt die neue Form des App., der sich bei Kontrollvers. sehr gut bewährt hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 469—71. 26/7. [27/6.] Aachen.)

SACKUR.

Maurice François, *Über eine genaue Methode zur Trennung des Ammoniak und Monomethylamins.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 517—22. 1/6. — C. 1907. I. 1511.)

DÜSTERBEHN.

Maurice François, *Nachweis und Bestimmung des Ammoniak in Monomethylamin und den stark flüchtigen, aliphatischen Aminen.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 523—28. 1/6. — C. 1907. II. 94.)

DÜSTERBEHN.

G. Maderna u. G. Coffetti, *Über die Bestimmung der salpetrigen Säure und ihre Trennung von Salpetersäure.* Bekanntlich tritt bei Zusatz von Essigsäure zu einem Gemisch von Ferrocyankalium und Alkalinitrit eine lebhaft. Rk. unter NO-Entw. ein, die quantitativ nach der Gleichung:



verläuft. Zur Best. der salpetrigen S. nach dieser Rk. benutzten Vff. das Nitrometer von LUNGE unter den von diesem angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Statt Essigsäure empfiehlt sich eher, um Korrekturen der Dampftension zu vermeiden, die Anwendung von Oxal-, Wein- und Citronensäure. Die beiden ersteren SS. sind jedoch wenig geeignet, weil sie bei der Rk. wl. saure K-Salze bilden, die ein genaues Ablesen erschweren. Vff. benutzten zu ihren Vers. eine k. gesättigte Lsg. von HNO₃ und eine ebensolche von K₄Fe(CN)₆. Die anzubringende Korrektur beträgt 1 mm Hg für etwa 12 mm der Flüssigkeitssäule. Die Dampftension ist dann nicht weiter zu berücksichtigen, wenn man auch bei ganz genauen Bestat. sich nach den Angaben bei der SCHULZE-TIEMANNsche Methode wird richten müssen. Nach dem beschriebenen Verf. kann man auch salpetrige S. bei Ggw. von HNO₃ quantitativ bestimmen. Gegenüber dem bisher bekannten Verf. bietet die neue Methode folgende Vorteile: a) leichtes Ablesen der Volumina wegen der klaren Trennung von Hg u. Lsg. — b) Ersparnis an Hg, weil im Gegensatz zur LUNGEschen Methode das Hg hier sich an der Rk. nicht beteiligt. — c) Anwendbarkeit der Methode bei verd. wie konz. Lsgg. — d) Keine Benutzung starker Säuren. (Gaz. chim. ital. 37. I. 595—98. 20/6. [März.] Mailand.)

ROTH-Cöthen.

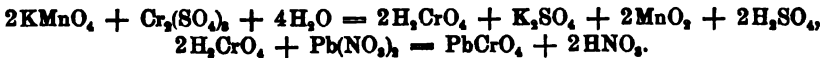
B. Wagner und F. Schultze, *Bestimmung von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Phosphorsäure mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer.* Vff. stellten eine Lsg. von reinem Calciumacetat in 1%ig. Essigsäure so ein, daß 100 ccm 5 g CaO entsprachen. Aus dieser Lsg. wurden verschiedene Verdünnungen refraktometriert u. auf Grund der Ergebnisse eine Tabelle hergestellt. Zur Ausführung wird das Ca als Carbonat oder Oxalat gefällt, auf einen nach Angaben der Vff. von HERAEUS angefertigten NEUBAUER-Tiegel mit doppeltem Boden u. Ansatzrohr abgesaugt, mit h., ammoniumoxalathaltigem W. ausgewaschen, eventuell gebildetes Oxalat durch Glühen in Carbonat übergeführt, wobei B. von Oxyd nichts schadet. Der Nd. wird in 5 ccm 30%ig. Essigsäure gel., die Lsg. mit dem Waschwasser in einer Pt-Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand in 5 ccm 2%ig. Essigsäure gel., mit W. auf 10 ccm aufgefüllt u. refraktometriert. Auf 0,4 mg CaO entfällt ca. $\frac{1}{100}$ Skalenteil; die Best. läßt sich also auf 0,0004 g genau ausführen. — Vff. widerlegen die gegen ihre refraktometrische Bestimmungsmethode von Dextrose und Kupfer (Chem.-Ztg. 30. 38; C. 1906. I. 599) erhobenen Einwürfe, daß die Manipulationen viele Fehlerquellen in sich schließen, zu hohe Anforderung an experimentelle Fertigkeit stellen und seitraubend wären. Beim Auffüllen des 10 ccm-Kölbehens mit W. spielt eine Temperaturdifferenz von 2° keine Rolle.

Zur Bestimmung von Magnesia und Phosphorsäure bereiteten Vff. für die Aufstellung der Tabelle eine Leg. von reinem MgSO_4 . Da auf $\frac{1}{10}$ Skalenteil ca. 0,0006 g MgO entfallen, läßt sich ein Konzentrationsunterschied von $\frac{9}{10}$ — $\frac{9}{10}$ mg MgO genau ablesen. Ebenso wurde der Wert für die entsprechende Menge Phosphorsäure ausgerechnet. Die Tabellen erscheinen mit einer größeren Anzahl anderer Refraktometertabellen demnächst im Druck. Zur Ausführung der Best. wird das Mg als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, in ein von GUSTAV MÜLLER angefertigtes Filtrierröhrchen mit Glashahn abgesaugt, mit 1%ig. Ammoniakwasser, dann mit W. gewaschen, im Röhrchen in 10 ccm 4%ig. H_2SO_4 gel., die Leg. in Pt-Schale auf ca. 5 ccm eingedampft, in ein Kölbchen von 10 ccm Inhalt gefüllt u. refraktometriert.

Es ist für die refraktometrische Best. nicht angängig, wie RIEGLER angibt, sowohl einen Mittelwert zur Prozentbest. zu berechnen, als auch den Nd. der phosphorsäuren Ammoniakmagnesia durch Erhitzen zu trocknen. Aus den Lsgg. des getrockneten Nd. wurden andere Refraktionswerte erhalten, als aus denen des frisch gefällten. Vielleicht bildet sich beim Trocknen ein Salz von der Zus. MgHPO_4 . (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 501—8. Aug. Sondershausen. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt.)
BUSCH.

F. H. Alcock, *Ein Reagens für Chromsalze*. Das nach der Ausfällung des Eisens mittels NaOH im Filtrat vorhandene Chromhydroxyd wird durch Zusatz von Na_2O_2 in Chromat verwandelt. Ist die Oxydation noch nicht gänzlich beendet, so wird durch einige Tropfen verd. S., besonders Essigsäure, eine tiefviolette, blaue oder purpurne Färbung hervorgerufen u. dadurch Chrom angezeigt. Die Prüfung ist in der Kälte auszuführen. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 211. 10/8.) BLOCH.

H. Bollenbach, *Die maßanalytische Bestimmung des Chroms durch Kaliumpermanganat*. Die Methode des Vfs. beruht auf der Reduktion des KMnO_4 zu MnO_2 durch Chromsalze in schwach salpetersaurer, h. Lsg. bei Ggw. von KNO_3 und Ausfällung des entstehenden Chromats durch Bleinitrat:



Man gibt in einen Stehkolben 10—15 g KNO_3 , 2—5 g reines Bleinitrat, 4—5 g Bariumsulfat u. etwa 100 ccm h., dest. W. Hierzu läßt man aus der Bürette etwas KMnO_4 -Lsg. fließen, bis die violette Farbe gerade bestehen bleibt. Diese Menge KMnO_4 ist bei der Titration wieder in Abzug zu bringen. Dann fügt man die Chromlsg. hinzu und verd. auf etwa 400 ccm. Die Fl. darf nur schwach salpetersauer sein, Halogene u. andere reduzierende Substanzen nicht enthalten. Sie wird nun zum Sieden erhitzt, KMnO_4 -Lsg. hinzugefügt und gut umgeschüttelt. Der entstehende Nd. von MnO_2 und PbCrO_4 u. eventuell auch von PbSO_4 setzt sich rasch ab; die darüber stehende Fl. bleibt grünlich oder fast farblos, solange noch Cr^{+++} vorhanden sind, und zeigt erst nach vollendeter Oxydation die KMnO_4 -Farbe, die auch bei längerem Stehen auf dem Wasserbade nicht verschwinden darf. Die Temperatur im Kolben muß während der Titration 90—100° betragen. Als Endpunkt der Titration nehme man deutliche Violettffärbung. Vf. bediente sich einer durch Oxalsäure und Chromalaun eingestellten KMnO_4 -Lsg., die in 1 l 2,7122 g KMnO_4 enthält. (Chem.-Ztg. 31. 760—61. 31/7. Münster. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

Archibald Allison, *Die Bestimmung von Chrom in Legierungen*. Zur Best. des Cr in Legierungen, besonders solcher, die zur Stahldarst. dienen sollen, wird 1 g der zerkleinerten M. in einem Ni-Tiegel mit 8 g Na_2O_2 geschmolzen, die

Schmelze mit $\frac{1}{2}$ l W. ausgekocht und filtriert. Der Rückstand ist nochmals in gleicher Weise zu behandeln. Die vereinigten Filtrate werden dann mit H_2SO_4 angesäuert, mit Ferroammoniumsulfat versetzt und mit K-Dichromat titriert. Durch vergleichende Verss. hat Vf. festgestellt, daß Filtrieren durch Papier infolge Reduktion von CrO_3 etwas zu geringe Werte liefert, welcher Fehler durch nachfolgende Oxydation mit KMnO_4 aufgehoben, bezw. durch Filtrieren durch Asbest umgangen werden kann. Ni_2O_3 kann das Ferrosulfat oxydieren, also zu hohe Werte verursachen; außerdem stört Ni, auch in gelöstem Zustande, die Titration, indem es die Farbenrk. mit K-Ferriyanid beeinträchtigt. Es empfiehlt sich also, das Ni_2O_3 abzufiltrieren. Eine zweite Schmelze ist nicht unbedingt erforderlich, aber ratsam. (Chem. News 96. 1—2. 5/7. Sheffield. Lab. von CAMMELL, LAIRD u. Co. Ltd.)

RÜHLE.

Philip Holland, Über die Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Mangans in natürlichen Silicaten. Zur Best. kleiner Mengen Mn in Mineralien und Gesteinsarten benutzt Vf. die zwischen Manganhydroxyd u. KJ bei geringem Überschuß von Cl-freier HCl eintretende Rk. Zu dem Zwecke wird, nach der in üblicher Weise erfolgten Trennung des Mn von Fe u. Al mittels Na-Acetats, die Mn-Lsg. mit 4 g NH_4Cl u. 150 ccm W. von 60° versetzt, mit NH_3 alkal. gemacht, mit H_2S gesättigt u. 24 Stunden sich selbst überlassen. Das MnS wird dann in Mn_2O_3 übergeführt, dieses mit kons. HCl gelöst und nach dem Vertreiben des Cl auf 100 ccm verdünnt. Diese Lsg. wird dann in einer geräumigen Flasche mit 10%ig. NaOH-Lauge schwach alkal. gemacht u. geschüttelt, bis alles Manganhydroxyd in Manganhydroxyd übergegangen ist. Dann werden 5 ccm einer 5%ig. KJ-Lsg. hinzugefügt, mit verd. HCl (1:1) gelöst und nach Zusatz von 150 ccm W. mit einer gegen eine Manganosalzlag. (5 ccm = 0,001 g MnO) eingestellten Thioisulfatlag. (1 ccm = 0,0005 MnO) titriert. Kontrollverss. ergaben, daß bei Verwendung von

	10	5	5	2	2	mg MnO
durch Titration wiedergefunden wurden	10,05	4,80	4,90	1,80	1,70	„ „

Eine Lsg. von Al_2O_3 (0,200 g), Fe_2O_3 (0,080), MnO (0,002 g), CaO (0,009 g), MgO (0,024 g) in 250 ccm, welche etwa einer 1 g Gestein nach Abscheidung der SiO_2 entsprechenden Lsg. gleichkommt, ergab, in der oben angegebenen Weise behandelt, im Mittel aus 4 Verss. einen Gehalt von 0,181% MnO gegen 0,21%. Diese Vorschriften gelten bei Abwesenheit von Cu, Ni, Co u. Zn; sind diese Metalle zugegen, so muß das Verf. entsprechend abgeändert werden.

In Eisendraht u. Stahl hat Vf. Mn nach der von MARSHALL (Chem. News 90. 76) angegebenen Reaktion colorimetrisch bestimmt durch Überführung des MnSO_4 mittels Ammoniumsulfats bei Ggw. von AgNO_3 und HNO_3 in Übermangansäure. Als Vergleichslsg. diente eine KMnO_4 -Lsg., die 0,0005 g Mn in 1 ccm enthielt. Die Analyse des Eisendrahts ließ sich auch nach dem zuvor beschriebenen Verf. ausführen, das indes für die Unters. von Stahl nicht in Frage kommt. (Chem. News 96. 2—3. 5/7. [25/6.] London.)

RÜHLE.

E. Rupp, Notiz sur jodometrischen Bestimmung des Quecksilbers. In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3702; C. 1907. I. 68) macht Vf. darauf aufmerksam, daß bei der Reduktion in Ggw. von KJ bei Zimmertemperatur ein 1—2 Minuten langes, kräftiges Schütteln erforderlich ist, damit das intermediär entstehende Mercurioxyd in stetiger Berührung mit der reduzierenden Formaldehydlag. bleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3276—77. 20/7. [11/7.])

STELNER.

W. H. Foster, Bestimmung des Kupfers. Die von WOOD u. BERRY zur Best. von Zucker und von JONES u. CARPENTER (vgl. Journ. Chem. Soc. London 83.

1394; C. 1904. I. 480) zur Best. des Hydroxylamins ausgearbeiteten Methoden beruhen darauf, daß man das durch Reduktion aus einer Kupferkaliumcarbonatlsg. abgeschiedene Cu_2O in Ferrisalzslg. einträgt u. das gebildete Ferrosalz mit KMnO_4 titriert. Durch vorliegende Verss. wird festgestellt, daß eine Umkehrung des Verf. zur Kupferbest. nur bei reinen Kupfersalzlsgg. oder in Ggw. von Alkalimetallen unter Verwendung von Traubenzucker als Reduktionsmittel möglich ist. Man fügt zur Cu-Salzlsg. so viel einer gesättigten Lsg. eines Gemisches von K_2CO_3 u. KHCO_3 , daß die Lsg. beim Kochen klar bleibt, fügt einen nicht zu großen Überschuß einer Zuckerlösung hinzu und kocht noch 10 Minuten; das abgeschiedene Cu_2O wird im Goochtiegel filtriert und nach WOOD u. BERRY weiterbehandelt. — Arbeitet man mit NH_4OH , so findet man zu wenig Cu, da Cu_2O durch NH_4OH oder NH_3 zum Teil in Lsg. gehalten wird. Anwesendes Zn scheint mit den Oxydationsprodd. des Zuckers unl. Verb. zu bilden, deren organischer Rest durch KMnO_4 mitbestimmt wird. Phenylhydrazin verhält sich ähnlich wie NH_4OH ; allerdings sind die Differenzen geringer, aber doch zu groß, um brauchbare Resultate zu liefern. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 90—97. 6/3. 1907. [26/11.* 1906.] St. Johns College.)

FRANZ.

F. A. Gooch und F. H. Heath, *Die jodometrische Bestimmung des Kupfers*. Diese Methode beruht auf der Titration des nach der folgenden Gleichung abgeschiedenen J: $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2$, und ist schon mehrfach Gegenstand der Unters. gewesen. Die Ansichten der Autoren weichen vielfach voneinander ab, so daß eine Neubearbeitung angebracht erschien. Die Vff. studierten insbesondere den Einfluß von Zusätzen an KJ und fanden, daß etwa das Sechsfache der theoretischen Menge notwendig ist, ferner den Einfluß von S. auf den KJ-Zusatz, den Einfluß von SS. auf die Best. kleiner und größerer Cu-Mengen, und fanden, daß die notwendig zuzusetzende Menge KJ mit der Verdünnung wächst, daß eine kleine Menge bis ca. 4 ccm konz. SS. in 100 ccm auf die Richtigkeit der Best. ohne Nachteil ist, und daß Eg. in der Menge von 25% in der Lsg. vorhanden sein kann. Allgemein verfährt man zweckmäßig so, daß man der Cu-Lsg., die nicht mehr als 3 ccm konz. H_2SO_4 oder HCl oder HNO_3 (frei von Stickoxyden) oder 25 ccm 50%ig. Eg. in 100 ccm Lsg. enthält, 5 g jodatfreies KJ hinzufügt und in der gewöhnlichen Weise mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärke als Indicator titriert. Wenn nach Zusatz von 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ die Endrk. noch nicht eintritt, setzt man 2—3 g KJ hinzu, bevor man weiter titriert. Unter diesen Bedingungen soll der Fehler wenige $\frac{1}{1000}$ mg, bezogen auf Cu, nicht übersteigen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 65—74. Juli. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

P. Bruylants, *Die Identifizierung der Aldehyde mittels des Spektroskops und ihre Unterscheidung von den Ketonen*. Aldehyde reagieren mit Hämoglobin und liefern eine charakteristische Spektralrk., während Ketone auf das Blutpigment ohne Wrkg. zu bleiben scheinen. Fügt man zu einer ca. 4%ig. Lsg. defibrinierten Blutes, die man mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ versetzt hat, eine ganz geringe Menge eines Aldehyds, so treten in rascher Folge die in Fig. 23—25 angegebenen Absorptionsspektren auf. Die Natur des Aldehyds hat auf die Rk. keinen Einfluß. Von Aldehyden der Fett-

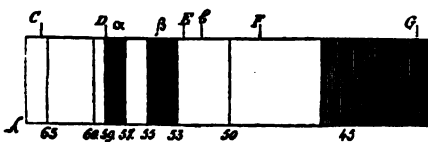


Fig. 23.

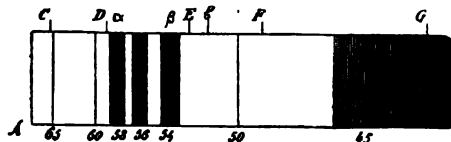


Fig. 24.

reihe wurden untersucht: Form-, Acet-, Propion-, Isobutyr-, Isovaler-, Önanthaldehyd, Citral, Citronellal, Acrolein, Glyoxal, Aldol, von aromatischen Aldehyden: Benz-, Salicyl-, Anis-, Zimt-, Cumin-, Methylen- und Dimethylprotocatechu-, o-, m- und p-Tolylaldehyd. Die Wirkungslosigkeit der Ketone auf Hämoglobin wurde erwiesen durch Unters. von Dimethyl-, Methyläthyl-, Dipropyl-, Methylnonyl-, Allylketon, Acetylaceton, Methylheptonon, Acetophenon, Tanacetol, $C_{16}H_{14}O$, Campher, $C_{10}H_{16}O$, Carvon, $C_{10}H_{14}O$, Jonon, $C_{12}H_{18}O$, Benzoin, Benzyl.

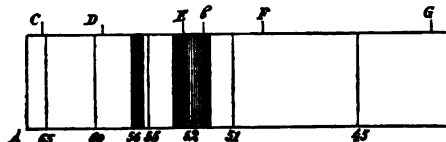
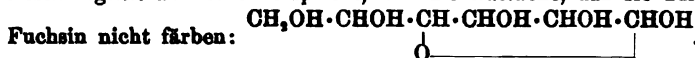


Fig. 25.

Die wss. Lsgg. der C-armen Aldehyde u. die alkoh. Lsgg. aller Aldehyde verlieren sehr rasch ihre Wirksamkeit auf Hämoglobin, jedenfalls infolge einer Verb. des Aldehyds mit dem Lösungsmittel. Ohne Wrkg.: sind die polymerisierten Aldehyde. Zwischen den Aldehyden bestehen große Unterschiede im Hinblick auf ihre Reaktionsstärke, und wider Erwarten zeigt sich, daß sie um so reaktionsfähiger werden, je mehr ihr Mol.-Gew. steigt. Merkwürdige Unterschiede zeigen komplexe Aldehyde, die also neben der Aldehydfunktion noch eine andere zeigen. Der β -Oxybuttersäurealdehyd, das Aldol, gibt die Rk. mit großer Intensität, während Zuckeraldehyde, wie Dextrose, Galaktose, Mannose, Arabinose u. Xylose, ohne Wrkg. auf Hämoglobin bleiben. Es läßt sich das vielleicht als ein neues Argument für die Auffassung der Zucker als innere Anhydride anführen, für die ja schon ihre Beständigkeit an der Luft spricht, und die Tatsache, daß sie durch SO₂ entfärbtes



Bei aromatischen Aldehyden hindert die Ggw. einer einzigen Phenolgruppe die Rk. nicht, wie das Beispiel des *Salicylaldehyds* beweist. Wenn dem gegenüber der *p-Oxybenzaldehyd* die Hämoglobink. nicht zeigt, so erklärt sich das wohl damit, daß dieser Aldehyd ein polymerisiertes Molekül hat. Darauf scheint auch sein F. 116° hinzuweisen. Er liegt um 136° höher als der der entsprechenden o-Verb., während sich die FF. der o- und p-Oxybenzoesäure um 58°, die des o- u. p-Oxybenzylalkohols um 29° unterscheiden. Außerdem schm. der *Anisaldehyd*, der wieder mit Hämoglobin reagiert bei -2°; die Methylierung einer Hydroxylgruppe hätte also den F. um 118° erniedrigt, wenn man nicht lieber annehmen will, daß gleichzeitig eine Zerlegung des polymerisierten Moleküls stattfand. Ebenso scheint auch durch Polymerisation das Verhalten des *Protocatechualdehyds* erklärt werden zu müssen, der unmethyliert oder einfach methyliert mit Hämoglobin keine Spektralk. zeigt, wohl aber wenn seine beiden Hydroxylgruppen alkyliert sind.

Die mitgeteilte Rk. ist sehr empfindlich. Bei Verwendung von 2,5 ccm Blutreagens lassen sich noch 0,00039 g Citral, 0,00098 g Önanthol, 0,00300 g Valeral nachweisen. Da die Rk. mit der Menge angewandten Aldehyds stärker wird und rascher einsetzt, so wird es möglich sein, sie auch zur quantitativen Best. der Aldehyde geeignet zu machen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 217—31. Juli. [2/3.*].)

LEINBACH.

Achille Tagliavini, Über eine charakteristische Reaktion der freien Weinsäure.
Nach GANASSINI (Boll. Chim. Farm. 42, 515; C. 1903. II. 1476) gibt eine wss. Lsg.

von Weinsäure mit Mennige besonders in der Wärme einen krystallinischen Nd. von Bleitartrat, dessen Filtrat beim Kochen nach Zusatz von Rhodankalium alsbald schwarz wird und PbS unter Entw. von H_2S absetzt. Vf. stellte fest, daß unter denselben Bedingungen *Ameisen-, Essig- u. Bernsteinsäure* keine H_2S -Rk. mit Bleiacetat geben, wohl aber *Oxal-, Citronensäure* und vor allem eben *Weinsäure*. Eine nähere Prüfung der angegebenen Weinsäurerk. ergab, daß die B. von PbS zum Teil der freien Weinsäure selbst, zum Teil aber wahrscheinlich Oxydationsprodd. zuschreiben ist, die sich bei Einw. der Mennige auf die Weinsäure bilden u. reduzierende, leicht oxydierbare Substanzen darstellen, die Vf. nicht identifizieren konnte. (Boll. Chim. Farm. 46. 493—95. Juli 1907. [22/12. 1906.] Cesena. Chem. Lab. Bürgerhospital.) ROTH-Cöthen.

A. Gunn und E. F. Harrison, *Nachweis des Eisens in Ölsäure mittels Adrenalin und seine Entfernung aus derselben*. Mischt man „Adrenalin“, das blutdrucksteigernde Prinzip der Suprarenaldrüse, mit Ölsäure, so entsteht eine grünlichbraune Färbung, welche durch den Eisengehalt der Ölsäure hervorgerufen wird. Um eine eisenfreie Ölsäure zu erhalten, schüttelt man Ölsäure mit einer w., verd., salzsauren Lsg. von Kaliumferrocyanid. Eine so behandelte Ölsäure gibt keine Färbung mehr, gewinnt diese Fähigkeit aber wieder, wenn man sie längere Zeit mit Eisenfeilspänen zusammenstehen läßt. Nach dem Erwärmen mit Eisenhydroxyd gibt die Ölsäure mit Adrenalin eine violettrote Farbe, welche für Ferrisalz charakteristisch ist, während die grünbraune dem Ferrosalz entspricht. Der Eisengehalt einer Ölsäure ist ungefähr der Farbe der S. proportional. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 181. 3/8. London.) FRANZ.

Philip E. Browning und Howard E. Palmer, *Methode zum Nachweis und zur qualitativen Trennung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden und Rhodaniden*. Die Methode beruht auf der Anwendung der seltenen Erden, insbesondere des Th zur Fällung des Ferrocyanids, dessen Empfindlichkeit noch 1 : 500 000 (W.) zu finden erlaubt, und des Cadmiumferricyanids, durch das noch 0,0001 g Ferricyanid in 5—10 ccm essigsauerm W. nachweisbar waren. Die zu prüfende Lsg. wird schwach mit Eg. oder HCl angesäuert und dann mit einem l. Th-Salz versetzt, bis vollständige Fällung eingetreten ist. Die Fl. wird dann mit feinverteiltem Asbest geschüttelt und filtriert. Den gewaschenen Nd. behandelt man mit NaOH, säuert das Filtrat mit HCl an und prüft mit $FeCl_3$. Das Filtrat von Th-Ferrocyanid behandelt man mit l. Cd-Salz bis zur Ausfällung des Cd-Ferricyanids, das wie vorher mit Asbest filtriert wird. Der Nd. wird wieder mit NaOH zers., die Lsg. filtriert und mit Fe^{II} -Salz geprüft. Das Filtrat von Cd-Ferricyanid säuert man an und versetzt mit $FeCl_3$, worauf bei Ggw. von Rhodan Rotfärbung eintritt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 315—18. 9/7.; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 448—50. Juni. [10/5.] New-Haven. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

H. J. H. Fenton, *Eine empfindliche Reaktion auf Kohlehydrate*. Läßt man *Brom- oder Chlormethylfurfural* (Journ. Chem. Soc. London 79. 807; C. 1901. II. 426) auf Natriummalonester in A. einwirken, so färbt sich die Mischung unter Wärmeentw. rot; das Prod. gibt beim Eingießen in W. eine intensiv blau fluoreszierende Lsg., welche außerordentlich charakteristisch für diese Methylfurfuralderivate ist. Da nun Brommethylfurfural zwar aus *Ketohexosen* in großer, leicht nachweisbarer Menge durch HBr gebildet wird, nicht aber aus *Aldosen*, so benutzt man diese Rk. zur Unterscheidung dieser Zuckerarten. In dem Einw.-Prod. von HBr auf Aldohexosen ist nun mit Hilfe des Natriummalonesters ebenfalls Brommethylfurfural nachweisbar, so daß in dieser Form der Rk. alle *Hexosen* aufgefunden

werden können. Man arbeitet wie folgt: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz wird nach dem Anfeuchten mit wenig W. mit 1 oder 2 Tropfen Phosphortribromid langsam auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich bis zur Dunkelfärbung auf 90–100° gehalten; man kühlt dann ab, rührt mit wenig A. und einigen Tropfen Malonester an, macht mit alkoh. KOH alkal. und verd. mit viel W., wobei die Fluorescenz sofort auftritt. Positive Resultate wurden mit Hexosen, Polyhexosen und Glucosiden von Hexosen erhalten. Um Zucker in verd. wss. Lag. nachzuweisen, gießt man die Lag. (2–3 cem) auf festes CaCl_2 , fügt zur erhaltenen halbfesten M. 2–3 Tropfen PBr_3 in 10 cem Toluol u. verfährt wie oben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 24–26. 6/3. 1907. [26/11.* 1906.] CHRISTI College.) FRANZ

W. D. Horne, *Erwiderung auf Kritiken der Trocken-Klärmethode bei Rohsuckeranalysen*. PELLET hat neuerdings (Internat. Sugar J. 8. 455; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 473) gegen die vom Vf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 186; C. 1904. I. 697) angegebene Methode zur Klärung von Zuckersagg. mittels trockenen Bleisubacetats Einwände erhoben. Diese werden als unbegründet zurückgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 926–29. Juni. Yonkers, N.Y.) ALEX.

T. B. Wood, *Eine neue chemische Probe für den Backwert des Weizenmehls*. Der Backwert eines Mehles ist von mehreren Faktoren abhängig, unter denen die der Hefe zur Verfügung stehende Zuckermenge das Volumen des Broteslaibes bestimmt. Vergleicht man nun die im Mehl vorhandene Zuckermenge, nach dem Ausziehen des Mehles mit k. W. als Cu_2O bestimmt, mit dem Volumen der entwickelten CO_2 , so findet man, daß wesentlich mehr Zucker zur CO_2 -Entw. verbraucht worden ist, als ursprünglich vorhanden war. Nun enthält Mehl ein diastatisches Enzym, dessen Wrkg. aus der Differenz des der entwickelten CO_2 entsprechenden und des im Mehl vorhandenen Zuckers zu berechnen ist, womit der volumengebende Faktor des Mehles bestimmt ist. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das Mehl mit W. angerührt bei derselben Temperatur dieselbe Zeitlang wie beim Backen stehen läßt und dann eine zweite direkte Zuckerbest. ausführt; letzteres Verf. ist schwieriger auszuführen. Eine Bestätigung dieser Unters. ist damit gegeben, daß Zuckersatz zu schlecht gehendem Teig eine große Volumenszunahme hervorruft; die Wirkung des in der Praxis üblichen Malzextraktsatzes ist ohne Zweifel eine diastasierende. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 115–18. 6/3. [18/2.*] GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ

F. Utz, *Über die Verwendung von Benzidin zum forensischen Blutnachweis*. Das von O. und R. ADLER zum Blutnachweis empfohlene Benzidin wurde von SCHUMM (Münch. med. Wchschr. 54. 258; C. 1907. I. 768) zum Nachweis von Blut in Faeces benutzt. Vf. empfiehlt eine konz. Lag. von Benzidinpurpursäure MERCK in Eg. oder A., von der 10–12 Tropfen im Reagensglas mit $2\frac{1}{2}$ –3 cem 3%ig. H_2O_2 -Lag. vermischt werden. Durch Zusatz einiger Tropfen der zu untersuchenden Lag. entsteht bei Anwesenheit von Blut eine grüne, blaugrüne oder blaue Färbung. Je größer der Blutgehalt, desto blauer die Farbe. Bei sehr geringem Blutgehalt dauert es einige Zeit bis zum Farbeintritt. Blutverdächtige Flecken werden mit NaCl u. W. oder physiologischer NaCl -Lag. behandelt, und mit der Lag. wird die Probe angestellt. Aufkochen der Lagg. vor der Rk. beeinträchtigt diese nicht. Die Rk. übertrifft an Schärfe u. Empfindlichkeit alle bisher bekannten. Nachteile sind, daß die Benzidinsagg. nicht haltbar sind und immer frisch hergestellt werden müssen, daß Eiter die gleiche Rk. hervorruft wie Blut. Fe-Verbb. geben die Rk. nicht außer FeCl_3 .

(Chem.-Ztg. 31. 737—38. 24/7. Würzburg. Chem. Abteil. d. hygien.-chem. Unters.-Station.) LöB.

F. Utz, Zinnchlorür als Reagens bei der Untersuchung von Fetten, Ölen und Balsamen. Die Zinnchlorürk. hat sich wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit immer mehr Eingang verschafft und wird wenigstens als Bestätigung der mittels der amtlich vorgeschriebenen BAUDOUINSchen Rk. erhaltenen Befunde verwendet. Ganz unentbehrlich ist sie bei Unters. von gefärbten Fetten (Margarine), indem Farbstoffe, die sich mit HCl rot färben, durch Zinnchlorür in farblose Verbb. übergeführt werden, mithin nicht störend wirken können. Demzufolge kann auch das für die Ausführung der BAUDOUINSchen Rk. bei Ggw. von HCl rötenden Farbstoffen vorgeschriebene Ausschütteln des Farbstoffes mit HCl, D. 1,125, bei der Benutzung von Zinnchlorür ganz wegfallen. — Im Anschluß an die Verff. von E. GERBER (Ztschr. f. Unters. Nahrg.- u. Genußm. 13. 65; C. 1907. I. 846) über das Verhalten von mit Benzoetinkturen bestrichenen Schokoladewaren gegen die SOLTSENSche Rk. und ähnliche hat Vf. festgestellt, daß bei der Extraktion des Fettes aus Schokoladen, die unter Zusatz von Perubalsam hergestellt worden waren, außer dem Fette und den Gewürzauszügen auch das *Cinnamein* mit in Lsg. gehen und Rkk. vortäuschen kann, wie sie sonst nur als charakteristisch für Sesamöl gelten. Man wird daher, wenn bei der Unters. derartiger extrahierter Fette Rotfärbungen auftreten, sehr vorsichtig mit einer etwaigen Beanstandung sein müssen. Beim direkten Durchschütteln von *Perubalsam* mit Zinnchlorürlsg. färbt sich diese carmoisinrot, während beim Schütteln von künstlichem, sogenanntem synthetischen Perubalsam eine dunkelgrüne Färbung entsteht. Die Zinnchlorürlsg. kann daher zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Perubalsam dienen und übertrifft die anderen ähnlichen Rkk. von Perubalsam (natürlichem und künstlichem) mit HCl, D. 1,19, bezw. Furfurolsalzsäure (rötlichbraune, bezw. grüne Färbung).

Bei Zusatz von je 5 cem HCl, D. 1,19, zu 1—2 Tropfen *Gurjunbalsam* in etwa 10 cem Chlf. tritt eine orange, zu *Copaivabalsam* unter denselben Bedingungen eine rote Färbung auf. Mit Furfurolsalzsäure färbte sich Gurjunbalsam carmoisinrot, alsdann nach einiger Zeit braun, bei *Copaivabalsam* schwach rosa. Mit Zinnchlorürlsg. färbte sich das Reagens orange, die darunter abgeschiedene Chlf.-Balsamlsg. war farblos. Mit Gurjunbalsam war die ganze Fl. zunächst schwach rosa, nach dem Absetzen die obere Reagensschicht kirschrot und klar, die unter Schicht dagegen schwach rosa. Die Zinnchlorürk. kann demnach auch zur Unterscheidung von *Copaivabalsam* und *Gurjunbalsam* dienen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 183—85. August. Würzburg. Hygien.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Alexandre Leys, Untersuchung fremder Fette im Schweineschmalz. F. der festen Glyceride des Schweineschmalzes wird durch Ggw. fremder Fette stark erniedrigt. Vf. bringt 2 g des Schmalzes mit 4 g HgO in 50 cem Eg. u. erhitzt langsam zum Kochen. Nach 5 Minuten wird abgekühlt. Quecksilberacetat krystallisiert aus, und die festen Glyceride scheiden sich ab. Nach abermaligem Erwärmen auf 50° fügt man 50 cem absol. A. hinzu, filtriert nach 24 Stunden, wäscht mit 100 cem A. aus, läßt an der Luft trocknen und zieht mit 50 cem Benzol den Rückstand aus. Dann verdampft man das Benzol und bestimmt nach 12-stündigem Stehen des Rückstandes in kühlem Raum F. Vf. gibt folgende Werte für FF. der festen Glyceride in:

Schweineschmalz	60,4—60,8°	Handelsbutter	49—52°
Ochsenfett	55,8—56,2°	Kakaobutter	55,8—58,8°
Hammelfett	57,4°	Pflanzenmargarine	55,8°
Pferdefett	53°	Kuhmilchfett	48—50,6°
Margarine	52,6°		

Schweineschmalz, dessen feste Glyceride unterhalb 60° schmelzen, ist als verdächtig anzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 199—201. [16/7.]) LÖB.

Wm. Mc Pherson und Warren A. Ruth, *Maisöl*. — *Die Möglichkeit seiner Verwendung als Verfälschungsmittel von Schweineschmalz und dessen Nachweis*. Nach LEWKOWITSCH (Chemical Analysis of Oils, Fats and Waxes, S. 373) und ALLEN (Commercial Organic Analysis 2, I. 144) wird *Maisöl* als Mittel zur Verfälschung von Schweineschmalz benutzt. Sichere Proben auf die Anwesenheit von *Maisöl* im Schweineschmalz sind in der Literatur bisher nicht angegeben worden. Die Jodzahl und der Brechungsindex sollen Anzeichen für die Ggw. von *Maisöl* bieten. Nach den Ergebnissen von Verss., die Vff. mit Gemischen aus reinem Schweineschmalz und reinem *Maisöl* (D_{20}^{25} 0,9245, Jodzahl 125,4, Brechungsindex 1,4727 bei 20°) ausgeführt haben, kann die Ggw. von *Maisöl* weder aus der Jodzahl, noch aus dem Brechungsindex mit Sicherheit geschlossen werden. Dagegen ermöglicht die Tatsache, daß *Maisöl* *Sitosterin* in erheblich größerer Menge enthält, als Schweineschmalz Cholesterin, und daß das Acetylderivat des Cholesterins bei 113°, das *Acetylderivat des Sitosterins* dagegen bei 127—128° schm., den Nachweis von *Maisöl* im Schweineschmalz. Die von den Vff. angewandte Methode entspricht der von BOMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 4. 865) beschriebenen Acetatmethode. Sie wird in folgender Weise ausgeführt: 100 g des Fettes verseift man durch 2-stündiges Kochen mit 200 ccm alkoh. KOH-Lsg. (200 g KOH in 1000 ccm 70 volumenprozentigem A.) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Die Lsg. wird dann in einem 2-l-Schütteltrichter mit 800 ccm W. versetzt u. nach dem Abkühlen zuerst mit 1000 ccm, dann zweimal mit je 500 ccm A. ausgeschüttelt. Bildet sich nach dem Schütteln mit A. Schaum auf der Oberfläche, so muß mehr W. zugesetzt werden. Der Verdampfungsrückstand der vereinigten A.-Extrakte wird 15 bis 20 Minuten lang mit 20 ccm KOH-Lsg. erhitzt, mit 50 ccm W. verd. und nach dem Abkühlen zuerst mit 50 ccm, dann dreimal mit je 20 ccm A. ausgeschüttelt. Den Verdampfungsrückstand der vereinigten A.-Extrakte krystallisiert man aus A., bis er vollkommen weiß geworden ist. Die reinsten Prodd. erhält man, wenn man die Rückstände in kleinen Mengen h. A. löst, die Lsg. in Eiswasser gießt und die kleinen Krystalle sofort abfiltriert. Die Krystalle werden auf dem Filter im Wasserschrank getrocknet und in 2—3 ccm Essigsäureanhydrid durch Erwärmen gel. Das Acetylderivat wird durch W. gefällt, durch Krystallisation aus A. gereinigt und sein F. bestimmt. Schon bei Ggw. von nur 2%, *Maisöl* wird ein Prod. erhalten, das wesentlich höher (bei 118—121°) schm., als das aus reinem Schmalz isolierte Prod. (F. 113°). Sind mehr als 4% *Maisöl* zugegen, so kann der Proceß erheblich abgekürzt werden. Aus dem öligen Rückstand der ersten A.-Extraktion scheidet sich dann beim Abkühlen ein fester Körper aus, der abfiltriert und direkt in das Acetylderivat übergeführt werden kann. Der F. ist dann ca. 125°.

Die angegebene Methode versagt bei Ggw. von Baumwollsamönl. Doch bezweifeln Vff., daß dieses Öl jetzt in größerem Umfange zur Verfälschung von Schweineschmalz verwendet wird, weil es leicht nachgewiesen werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 921—26. Juni. Ohio State Univ., Dep. of Chem.)

ALEXANDER.

Leon A. Ryan u. John Marshall, *Der Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff und von Sonnenlicht und Dunkelheit auf Jodzahl und Verseifungszahl und auf Ranzigwerden des Olivenöls*. Je 20 ccm erstklassigen Olivenöls aus Sancaesiano, Italien, wurden in PASTEUR'schen Flaschen von 100 ccm Fassungsvermögen längere Zeit hindurch unter verschiedenartigen Bedingungen der Einwirkung von Sauerstoff und von Stickstoff unterworfen. Es zeigte sich, daß unter der Einw. von O die Jodzahl abnimmt, und die VZ. zunimmt, und daß O gleichzeitig das Ranzigwerden

des Öles entschieden fördert. N erwies sich als ohne Einfluß auf die Jodzähl, ver- hinderte indes das Ranzigwerden völlig. Man muß hieraus schließen, daß das Ranzigwerden der Fette nicht der Einw. von Enzymen, sondern lediglich dem Ein- fluß von O zuschreiben ist. (Amer. Journ. Pharm. 79. 308—15. Juli. Philadelphia. ROBERT HARE Lab. of Chemistry.) HENLE.

0. Mayer, *Nachweis und Bestimmung des Eiweißes im Harn*. Der Harn wird zuvor filtriert und, falls dadurch keine Klärung zu erzielen ist, mit wenig Kieselgur oder Magnesia usta geschüttelt; die alkal. Reaktion nach Anwendung von MgO wird durch wenig Essigsäure beseitigt. Zum Nachweis von Eiweiß sind stets mehrere Proben vorzunehmen. 1. Kochprobe. Man kocht zunächst 10 ccm Harn mit 5 ccm Kochsalzlg. (1 + 3) auf u. säuert mit wenig verd. Essigsäure an. Eine Trübung oder ein flockiger Nd. zeigt das Vorhandensein von Eiweiß an. Manche Harns scheiden schon beim Kochen unl. Erdphosphate aus, die jedoch durch Essig- säure wieder gel. werden. Zur Erkennung etwa mit ausgeschiedener Harssäuren schüttelt man die Kochprobe mit A., wodurch diese sich lösen, Eiweiß jedoch un- gel. bleibt. — 2. Mucinprobe. Man versetzt 5 ccm Harn mit 5 ccm einer 6%ig. Essigsäure. Eine Trübung zeigt Mucin an. — 3. Eiweißprobe. Dazu dient eine Lsg. von je 2 g Sublimat u. Kochsalz, 4 g Citronensäure und 25 ccm einer 30%ig. Essigsäure in 100 ccm W. Versetzt man 5 ccm Harn mit 5 ccm dieser Lsg., so entsteht noch bei 0,001% Eiweiß eine Trübung; gleichzeitig fällt auch Mucin aus. Ein Vergleich mit der vorangegangenen Mucinprobe macht auch geringe Unter- schiede in der Trübung sichtbar. — 4. Eiweißprobe. Man versetzt 5 ccm des nötigenfalls mit verd. Essigsäure schwach angesäuerten Harns mit 5 Tropfen einer 20%ig. Lsg. von Sulfosalicylsäure. Selbst bei minimalen Mengen von Eiweiß (0,0015%) entsteht noch eine Opalescenz, bei größeren Mengen eine deutliche Trübung, bzw. ein flockiger Nd. Mucin stört nur wenig. Bei eiweißarmen und mucinreichen Harnen empfiehlt es sich, etwa 20 ccm Harn unter Umschütteln mit 10—20 Tropfen verd. Essigsäure zu versetzen, zu filtrieren und mit dem klaren Filtrat die bestüglichen Rkk. auszuführen. Für diesen Fall rät Vf. von der Ver- wendung von Klärmitteln, wie Kieselgur, ab, da sie Eiweiß absorbieren können. — Vf. gibt dann noch eine Schnellmethode zur approximativen Eiweiß- bestimmung im Harn u. anderen Fl. 5—10 ccm einer Lsg. von 5 g Sublimat, 5 g Citronensäure und 40 g Kochsalz in 500 g W. werden in konischen Gläschen vorsichtig aus fein ausgesogener Pipette mit etwa 5 ccm Harn überschichtet. Bei einer Verdünnung von 1:100000, entsprechend 0,001% Eiweiß, bildet sich hierbei an der Grenze beider Fl. nach etwa 1½ Minuten ein scharf begrenzter, weißlicher Ring. In eiweißreicherem Harn wird der Ring schon früher sichtbar; in solchem Falle verdünnt man den Harn mit einer gemessenen Menge W. — hierbei lasse man sich von dem Ausfall der Kochprobe leiten —, bis die Rk. in der genannten Zeit eintritt, und berechnet nun aus dem Verdünnungsgrade den Gehalt an Eiweiß. Das Verf. wird erleichtert durch eine beigegebene Tabelle, in welcher der jeder Verdünnung entsprechende Eiweißgehalt des unverd. Harns angegeben ist. Die Methode übertrifft die von ESBACH in bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit, stellt jedoch auch größere Anforderungen an die Geschicklichkeit des Analytikers. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 448—49. 27/7. München.) BLOCH.

Charles H. La Wall, *Eine Modifikation der Martinschen Methode zum Nach- weis von Butterfarbstoffen, zu verwenden zur Auffindung künstlicher Farbstoffe in Gewürzen*. Man vermischt 2 g des verdächtigen Gewürzes mit 15 ccm A. und 2 ccm CS₂, schüttelt, fügt 5 ccm geschm. Schmals hinzu und schüttelt das Ganze mehrere Minuten lang kräftig durch. Nachdem sich das Gemisch in 2 Schichten

geteilt hat, dekantiert man, filtriert die alkoh. Schicht und prüft in gebräuchlicher Weise auf gel. Farbstoffe. — Das Neue an der Methode ist der Zusatz des Schmalzes; ohne einen solchen tritt eine Trennung der Mischung in 2 Schichten nicht ein (Amer. Journ. Pharm. 79. 326—27. Juli.)

HENLE

M. H. Webster, *Alkaloiduntersuchung; eine einfache, allgemeine Methode.* Bei der Best. des Alkaloidgehalts von Drogen empfiehlt es sich, das stets mit anwesende NH_3 zunächst mit überschüssiger, alkoh. Weinsäure auszufüllen, da die sauren Tartrate der Alkaloide in überschüssiger Weinsäure l. sind. Man vermischt 10 ccm des zu analysierenden fl. Extrakte mit einer Lsg. von 1,5 g Weinsäure in 85 ccm absol. A., füllt mit absol. A. auf 100 ccm auf, schüttelt, filtriert, dampft 50 ccm des Filtrats in einer Porzellanschale zur Trockne, fügt 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 hinzu und filtriert durch Baumwolle in einen Scheidetrichter. Man versetzt mit 16 ccm Chlf., 4 ccm Ä., und 4 ccm einer 20%ig. KOH-Lsg., schüttelt, wäscht die Chloroformschicht mehrere Male mit W., wiederholt das Ausschütteln der alkal. Lsg. mit Chlf. u. Ä. einige Male, wäscht mit W. wie zuvor und versetzt die vereinigten Chlf.-Ä.-Extrakte schließlich mit überschüssiger $\frac{1}{100}$ - oder $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 . Man schüttelt kräftig durch, hebt ab und titriert zurück mit $\frac{1}{100}$ -n. NaOH unter Verwendung von Cochenille oder Jodeosin als Indicator. — Feste Extrakte werden in 50%ig. A. gel. (2 g in 10 ccm) und alsdann behandelt wie für flüssige Extrakte angegeben. (Amer. Journ. Pharm. 79. 301—7. Juli. New York. 91, Fulton Street.)

HENLE

Daniel W. Fetterolf, *Die Lloydreaktion angewandt auf Heroin und Veratrin.* Es wurden Gemische von Hydrastin mit Heroin und von Hydrastin mit Veratrin in wechselnden Mengenverhältnissen hergestellt u. die Farbrkk. beobachtet, welche auftraten beim Behandeln dieser Gemische mit H_2SO_4 und mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Heroin verhält sich hierbei ähnlich wie Morphin u. Apomorphin, nur ist die zuerst auftretende Färbung nicht gelb oder gelblichbraun, sondern rosa oder rötlichbraun. Veratrin zeigt die für die Lloydrk. charakteristischen Farbenercheinungen nicht (Amer. Journ. Pharm. 79. 317—25. Juli. Philadelphia. ROBERT HARE Laboratory of Chemistry.)

HENLE

V. Cambon, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Leim und Gelatine.* Der Wert eines Leimes oder einer Gelatine hängt von seiner Klebekraft ab, die darin besteht, daß derselbe stark klebt und nach dem Austrocknen anheftet. Beim langen Kochen einer Leimbrühe nimmt die Klebekraft ab und verschwindet ganz, gleichzeitig mit der Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatinieren. Infolgedessen ist derjenige Leim als der beste zu bezeichnen, dessen Brühe bei der höchsten Temperatur eine Gelatine bildet. Die Schmelzpunkte bilden daher den sichersten Maßstab, um die Güte eines Leimes festzustellen. Ausgehend von diesen Voraussetzungen, hat Vf. einen App. konstruiert, das *Fusimeter*, der dem Fabrikanten ermöglicht, schnell die Güte eines Leimes nachzuweisen. Vf. beschreibt dann noch einen App., den er *Gelatinometer* bezeichnet, um leicht den Gehalt einer Lsg. an Leim feststellen zu können. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Moniteur scient. [4] 21. I. 399—401. Juni.)

BRAHM

Technische Chemie.

J. K. H. Inglis, *Der Verlust an Stickstoff beim Kammerprozeß. 3. Teil.* Vf. hat frühere Unterss. (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 643 u. 25. 149; C. 1904. II. 483 und

1906. I. 1192) wiederholt und dabei Verbesserungen des Verf. insofern eintreten lassen, daß 1. die gebrochene Dest. der verflüssigten Abgase vollständig und bei einer so niedrigen Temperatur als möglich durchgeführt wurde; 2. daß jede Vorsichtsmaßregel ergriffen wurde, um sekundäre Rkk. zu verhindern, und 3. daß jede indirekte Analyse vermieden wurde. Ferner war auch diesmal danach gestrebt worden, jede Oxydationsstufe des N, die vorhanden war, zu finden. Die Ergebnisse sämtlicher Unterss. sind: 1. der Betrag des als N_2O verloren gehenden N ist geringer als 10%, des Gesamtverlustes. 2. Ein beträchtlicher Teil des N geht als NO u. NO_2 verloren; das relative Verhältnis dieser beiden Verbb. zueinander hängt ab von der Menge des entweichenden SO_2 . 3. Anscheinend findet eine Reduktion zu N statt. Die Verluste an N würden wahrscheinlich vermindert werden, wenn die Kammern so eingerichtet werden könnten, daß die letzten Spuren von SO_2 unmittelbar vor dem Austreten der Gase aus dem GAY-LUSSACschen Turm verschwinden. Diese Ergebnisse widersprechen den von HEMPEL u. HEYMANN (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 600; C. 1906. II. 1088) gefundenen durchaus; da diese Vff. aber ein indirektes Verf. benutzten, das wie jedes andere solches hohe experimentelle Fehler bedingt, so sind auch die hierauf begründeten Schlüsse unzulässig. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 668—70. 29/6. [3/6.]) RÜHLE.

George F. Jaubert, *Der Hydrolith und die augenblickliche Bereitung von Wasserstoff zur Ballonfüllung im Felde*. Das Calciumhydrat, CaH_2 , „Hydrolith“ (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 788; C. 1906. I. 1481) eignet sich wegen seiner Leichtigkeit, Ausgiebigkeit und verhältnismäßigen Sicherheit ganz besonders zur Wasserstoffentw. für Ballonfüllung im Felde. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 266—68. 30/6.) MEISENHEIMER.

H. Burchartz, *Die Eigenschaften von Portlandementen*. Tabellarische Zusammenstellung und graphische Darst. der Ergebnisse der Unterss. von 100 Portlandementen auf Mahlfineinheit und Normenfestigkeit, Raumgewicht und D., Glühverlust, Wasseranspruch für Normalkonsistenz und auf die Abbindeverhältnisse u. Beschreibung der zwischen den verschiedenen Werten bestehenden Beziehungen. Eine große Anzahl von Portlandementen ist auch auf ihre chemische Zus. hin untersucht worden. Die hierfür gefundenen Werte, bezogen auf Zement im lufttrockenen Zustande, denen zum Vergleiche die im Laboratorium des Vereins deutscher Portlandementfabrikanten zu Karlsruh gefundenen Werte gegenübergestellt sind, liegen innerhalb folgender Grenzen:

			Werte des Lab. in Karlsruh	
Glühverlust	zwischen 1 und 5%		0,66 und 6,39%	
Unlösliches	„ 0 „ 2 „		0,21 „ 3,78 „	
SiO_2	„ 20 „ 23 „		19,01 „ 26,54 „	
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	„ 6 „ 12 „	Fe_2O_3	4,53 „ 9,90 „	
		Al_2O_3	0,72 „ 4,58 „	
CaO	„ 59 „ 65 „		57,19 „ 67,70 „	
MgO	„ Spuren „ 2 „		0,54 „ 3,67 „	
SO_2	„ „ „ 3 „		0,82 „ 2,89 „	
Sulfidschwefel	„ 0 „ 0,15 „		0,01 „ 0,30 „	
Rest (Alkalien etc.) . . .	„ Spuren „ 3 „		Spuren „ 2,31 „	

(Mitt. K. Materialprüfs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 62—82. Abt. 2. [Bau-
materialprüfung.]) RÜHLE.

Karl Zulkowski, *Über chemisch-physikalische Verhältnisse der hochbasischen Hochofenschlacken und Zemente.* (Cf. Chem. Ind. 24. 290. 317. 345. 369. 420. 445; C. 1901. II. 63. 242. 243. 377. 564. 712.) Vf. hofft, daß, nachdem OTTO SCHOTT (Kalksilicate und Kalkaluminat in ihren Beziehungen zum Portlandzement, Dissertation) gezeigt, daß es kein Tricalciumsilicat gibt, der Kalküberschuß im Portlandzement als feste Lag. anzunehmen ist, die Kalksilicate und Kalkaluminat im Portlandzement und in der hochbasischen, granulierten Hochofenschlacke als Doppelverb. enthalten sind, ein Umschwung zugunsten seiner Anschauungen eintreten werde. Vf. bespricht nochmals die Natur der hydraulischen Bindemittel u. betont gegenüber ROHLAND (Der Portlandzement, S. 42; vgl. auch C. 1904. I. 774), daß er schon vor A. MEYER (Tonind.-Ztg. 1901. 1242) die Existenz zweier isomerer Dicalciumsilicate angenommen und begründet habe.

Vf. fand, daß durch Schmelzen hergestelltes Monocalciumsilicat als feines Pulver innerhalb 30 Tagen nur 0,07—0,15% W. (mehrere Jahre mit W. aufbewahrt 0,9%) aufnahm. Neue hydrolytische Verss. mit Dicalciummetasilicat ergaben, daß bei Anwendung größerer Wassermengen weniger Hydratwasser als bei kleineren aufgenommen wird, daß die Hydrolyse nicht einmal jene Grenze erreicht, bei der sich das Silicat einfach in Kalk und Monokalksilicat spaltet. Die Hydratisierung des Portlandzementes wird durch die Wassermenge nicht beeinflußt, was Vf. auf die B. von (allerdings ziemlich labilen) Doppelverb. des Dicalciumsilicates mit Dicalciumaluminat zurückführt. Der Hydrolyse oder Erhärtung muß die Spaltung der Doppelverb. vorgehen; sie erfolgt bei kalk- und tonerdearmen Schlacken anscheinend schwieriger als bei Portlandzement und wird durch Zusatz von Kalk (oder anderen alkalischen Substanzen, vielfach auch durch Erhitzen) erleichtert. Die Hydratwassermenge ist bei der Schlacke infolge der geringeren Kalkmenge viel kleiner als beim Portlandzement; das in der Schlacke in größerer Menge vorhandene Monocalciumsilicat bindet kein W. und scheidet kein Kalkhydrat aus u. beteiligt sich an der Erhärtung lediglich durch sein Quellungsvermögen. (Stahl u. Eisen 37. 1062—66. 17/7. u. 1098—1102. 24/7. Prag.)

GRÖSCHUFF.

W. Campbell, *Strukturänderung bei Eisen und Stahl.* (Cf. Journ. Franklin Inst. 158. 161; C. 1904. II. 974.) Vf. bespricht zunächst den gegenwärtigen Stand der Anschauungen über die Konstitution der Fe-C-Legierungen. Bei der Diskussion weiterer mikrophischer und mechanischer Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen:

Die Zementit-Martensitlegierungen sind die allein instabilen. Abwesenheit von Si und schnelle Abkühlung pflegen weißes Roheisen zu verursachen. Wenn hochkohlige Stähle auf ihren F. erhitzt und langsam abgekühlt werden, wird weißes Roheisen gebildet. Reines Roheisen mit einem vergleichsweise kleinen (2—3%) C-Gehalt pflegt weiß zu sein. Graue Roheisen sind Martensit-Graphit-Legierungen mit viel Si und langsam abgekühlt. Die Ggw. von viel C (3%) pflegt graues Eisen hervorzurufen.

Graphit wird infolge Zerfall von Zementit beim Wiedererhitzen auf ungefähr 1000° gebildet. Bei Stahl veranlaßt höhere Temperatur Auflösung des Zementits oder B. weißen Roheisens. Bei hämmerbaren Güssen ist der Vorgang ähnlich: Zementit zerfällt in Ferrit und Graphit. Die meisten Roheisensorten sind ein Gemisch von weißem u. grauem oder von Zementit, Martensit und Graphit. Diese Struktur ist wahrscheinlich die Folge der Ggw. von Si, Mn, P und S. Das gleichzeitige V. von Zementit und Graphit in gewissen Si-armen Eisensorten kann nur durch die Annahme hinreichend erklärt werden, daß man es mit zwei Systemen, Ferrit-Graphit und Ferrit-Zementit (stabiles, resp. metastabiles System nach BERNICKS), zu tun hat. Sie beseitigt die Notwendigkeit, eine Rk. zwischen Graphit

u. Martensit zur B. von Zementit bei ungefähr 1000° anzunehmen. (Journ. Franklin Inst. 163. 407—34. Juni [31/1.*] Columbia. Univ.) GROSCHEFF.

P. Goerens, *Über den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse der Erstarrungs- und Erhaltungsvorgänge bei Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Nach einer Besprechung der wichtigsten Arbeiten über das System Fe-C sieht Vf. an Hand metallographischer Unterss. eine Grenze zwischen denjenigen Anschauungen, welche mit demselben in Übereinstimmung zu bringen sind und infolgedessen beibehalten werden müssen, und denjenigen, welche der Versuch als unhaltbar erweist.

Berechnet man das Mol.-Gew. des C nach der Formel von ROTHMUND, so kommt man zu sehr verschiedenen Werten, je nachdem man die Berechnung an einer Leg. mit 1 oder mit 3%, C ausführt. Die Abweichung ist nur schwierig zu erklären, wenn man annimmt, daß C in der Leg. in elementarer Form vorhanden ist, wird aber verständlich, wenn man annimmt, daß C an Fe als Carbid Fe_3C gebunden ist; denn eine Leg. mit 3% C entspricht einer solchen mit 45% Fe_3C , ist also als eine konz. zu betrachten, welche nicht mehr unter das ROTHMUNDsche Gesetz fällt.

Von den bekannten Diagrammen für die graphitfreien Fe-C-Legierungen bewährt sich am besten das einfachste, das ROOZEBOOM-BENEDICKSsche (cf. BENEDICKS, Metallurgie 3. 399. [1906]). Danach bestehen rasch abgekühlte (weiße) Fe-C-Legierungen von 0—2% C nach vollständiger Erstarrung aus einer homogenen festen Leg. von Fe_3C in γ -Eisen, den γ -Mischkristallen, Legierungen 2—4,2% C aus einem Gemisch von primär ausgeschiedenen γ -Mischkristallen u. Eutektikum, Legierungen mit 4,2% C aus dem Eutektikum ($\text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ -Mischkristalle) allein, Legierungen mit mehr als 4,2% C aus einem Gemisch von Eutektikum und primär ausgeschiedenem Fe_3C .

Die Ansicht, daß auch bei den graphithaltigen Legierungen ähnliche einfache Verhältnisse vorliegen (nur daß für Fe_3C Graphit gesetzt wird), stößt bei der Erklärung mancher Vorgänge auf Schwierigkeiten. Der Unterschied in den DD. von Graphit und Schmelze müßte die Existenz von Legierungen mit einem höheren C-Gehalt als dem eutektischen unmöglich machen; doch zeigt der Graphit sogar bei Legierungen mit mehr als 7% C stets eine gleichmäßige Verteilung. Während bei weißem Roheisen F. u. E. zusammenliegen, liegt bei grauem der F. ca. 50° höher als der E. Vf. stellt deshalb folgende Hypothese auf: „Der Graphit ist ein Bestandteil, welcher durch Zerlegung des Zementits sekundär gebildet wird.“ Der Zementit muß hierfür als solcher vorhanden sein (also nicht gel.), und die Temperatur muß genügend lange auf einer dieser Zerlegung günstigen Höhe verbleiben; die hierfür erforderliche Zeit muß umso größer sein, je niedriger die Temperatur ist, da die Geschwindigkeit der Rk.: $\text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + \text{C}$ mit der Temperatur steigt. Vf. zeigt, daß nach seiner Hypothese alle Vorgänge (auch die B. der „Graphitnuß“ und des Garschaumes, sowie der höhere F. des grauen Roheisens) befriedigend erklärt werden können.

Zuletzt wird der Einfluß der thermischen Behandlung auf das Gefüge der Fe-C-Legierungen besprochen. Die B. der Temperkohle bei den Umwandlungen der bereits erstarrten Legierungen läßt sich am leichtesten ähnlich wie beim Graphit erklären. Die feste Leg. von Fe_3C in γ -Eisen (mikrographisch = Austenit) wandelt sich nach Verss. des Vf. nach der Gleichung:

Austenit $\rightarrow$ Martensit $\rightarrow$ Troostit $\rightarrow$ (Osmondit) $\rightarrow$ Sorbit
 $\rightarrow$ lamellarer Perlit $\rightarrow$ körniger Perlit

um. Unter gewissen Bedingungen, namentlich bei sehr langer Erhitzungsdauer, kann schließlich das System mit elementarem Kohlenstoff (Temperkohle) infolge

sekundären Zerfalles des im Perlit enthaltenen Zementits erreicht werden. (Nach Metallurgie 3. 175; 4. 137. 173 aus Stahl u. Eisen 27. 1093—98. 24/7. Aachen. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Kinder, *Metallographische Betrachtungen über die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen der Praxis*. Vf. gibt zusammenfassende theoretische Betrachtungen über diese Legierungen, insbesondere über die Strukturveränderungen, welche bei beabsichtigten oder zufälligen plötzlichen Temperaturschwankungen entstehen. (Chem.-Ztg. 31. 767—69. 3/8. Lab. d. Rheinischen Stahlwerke.) GROSCHUFF.

L. Grognot, *Der gegenwärtige Stand der Labindustrie*. In einer ausführlichen Zusammenstellung beschreibt Vf. die Fabrikation u. Eigenschaften des Labs. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 177—84. Mai.) BRAHM.

W. P. Dreaper u. A. Wilson, *Der Einfluß der Temperatur beim Färben auf die Beständigkeit der Färbung*. Die Vff. haben gefunden, daß „Nachtblau“ auf der Seidenfaser fester haftet, wenn das Ausfärben oberhalb 40° vor sich geht. Geschieht das Ausfärben bei 15°, so kann der Faser durch darauffolgendes Behandeln mit Seife bei Kochhitze oder mit A. praktisch aller Farbstoff wieder entzogen werden, während, wenn das Ausfärben bei höherer Temperatur geschah, ein mit dieser wachsender Teil des von der Faser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen die lösende Wrkg. dieser Mittel widerstandsfähig wird. Ein ähnliches Verhalten haben auch, mit einigen Abweichungen, andere basische Farbstoffe gezeigt, und auch bei sauren Farbstoffen ist dieser Einfluß der Temperatur erkennbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 667—68. 29/6. [3/6.*].) RÜHLE.

W. Herzberg, *Normalpapiere 1906*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Eigenschaften von 1005 Papieren ohne Wasserzeichen und von 877 Papieren mit solchem, die im Auftrage von Behörden geprüft worden sind, ob sie den gestellten Anforderungen an Festigkeit und Stoffgehalt entsprachen. 94 Papiere der ersten und 63 der zweiten Art waren schlechter als verlangt geliefert worden; sie verteilten sich auf die einzelnen Klassen wie folgt:

	1. Art	2. Art
Stoffklasse	8 Papiere = 0,8%	2 Papiere = 0,2%
Festigkeitsklasse	81 Papiere = 8,1%	61 Papiere = 7,0%
Stoff- und Festigkeitsklasse . . .	5 Papiere = 0,5%	0 Papiere = 0,0%

(Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 53—61. Abt. 3 [papier- und textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

A. Bement, *Einige Analysen amerikanischer Kohlen*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Analysen von 88 Proben amerikanischer Kohlen samt ihrem Heizwerte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 670—72. 29/6. [24/5.].) RÜHLE.

J. H. Mansell, *Untersuchung des Verlaufes der Explosion von Corditmischungen*. (Aussug.) Aus den Vers., deren Beschreibung nicht mitgeteilt ist, folgt, daß Cordit unterhalb eines gewissen Druckes nicht explodiert, sondern langsam verbrennt, und daß die in einer gegebenen Zeit verbrennende Menge eine lineare Funktion des Druckes ist. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 397—98. 10/7. [14/2*].) SACKUR.

Patente.

Kl. 12^a. Nr. 184601 vom 13/8. 1905. [4/5. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe. Es hat sich gezeigt, daß diejenigen Chinonmonimine, welche durch Oxydation von *p*-Aminophenol, bezw. Derivaten desselben erhalten werden, sich mit aromatischen Basen oder Derivaten derselben zu Leukokörpern der Indophenolreihe kondensieren lassen, wenn man die beiden Komponenten im Verhältnis ihrer Mol.-Geww. und in verd. salzsaurer Lsg. aufeinander einwirken läßt, derart, daß das Imin sich niemals im Überschuß befindet. Die Kondensation verläuft in den meisten Fällen rasch, und die gebildeten Indophenole scheiden sich je nach der Art der angewendeten Chinonimine, bezw. Aminokörper entweder sofort aus oder können durch Säure- oder Salzsusatz ausgeschieden werden. Meistens entsteht neben der Leukoverb. des Indophenols auch eine geringe Menge des Indophenols selbst, so daß die entstehenden Prodd. immer etwas gefärbt sind. Die Leukoindophenole können zur Darst. von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

Das Leukoindophenol aus *p*-Aminophenol und 1-Naphthylamin-6-sulfosäure ist in verd. Alkalien ll. und oxydiert sich rasch an der Luft.

Die Verb. aus α -Naphthylamin und *p*-Aminophenol löst sich in W. auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak mit hellroter Farbe auf, die an der Luft in Kirschrot übergeht. Aus der gelbbraunen Lsg. in Schwefelnatrium wird das Leukoindophenol durch Natriumbicarbonat in Form hellgelber Flocken gefällt. Beim Umkrystallisieren dieses Nd. aus verd. A. erhält man gelbbraune Krystalle, F. 170 bis 171°.

Die Lsg. des aus *o*-Chlor-*p*-aminophenol und α -Naphthylamin erhältlichen Leukokörpers in wss. Natronlauge und Ammoniaklsg. wird an der Luft rasch braunrot; aus der schmutziggriin gefärbten Lsg. des Leukoindophenols in Schwefelnatrium wird es durch Dicarbonat in blaugrünen Flocken gefällt.

Kl. 12^a. Nr. 184651 vom 13/8. 1905. [4/5. 1907].

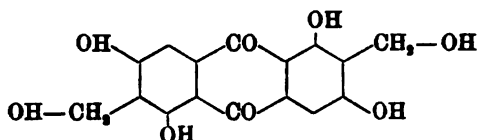
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe. Läßt man die Legg. von Chinondiimininen auf Phenole mit freier Parastellung im Verhältnis der Mol.-Geww. u. in verd. salzsaurer Lsg. derart einwirken, daß das Imin sich niemals im Überschuß befindet, so erfolgt rasch die B. von Leukoindophenolen. Man erhält z. B. aus dem Chinondiimin, welches durch Oxydation von Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit Eisenchlorid entsteht, und Phenol ein Leukoindophenol, welches bereits in dem Pat. 134947 (vgl. C. 1902. II. 1023) beschrieben ist.

Das Leukoindophenol aus der durch Oxydation von *p*-Phenylendiaminsulfosäure erhältlichen Chinondiiminsulfosäure u. *o*-Kresol ist ll. in Natronlauge u. Ammoniak; die Lsg. nimmt an der Luft rasch eine blauviolette Farbe an. Die Lsg. in Natronlauge ist auf Zusatz von etwas Schwefelnatrium bräunlichgelb gefärbt, durch Zusatz von Bicarbonat wird die Leukoindophenolsulfosäure aus dieser Lsg. nicht gefällt, ebenso scheidet Essigsäure die Sulfosäure aus ihrer verd. alkal. Lsg. nicht vollständig ab. Die Lsg. der Leukoindophenolsulfosäure in konz. Schwefelsäure ist schmutziggriin gefärbt. Die unter Verwendung der Aminodiphenylaminsulfosäure des Pat. 77536 (vgl. C. 95. I. 247) und von Phenol erhaltene Leukoindophenolsulfosäure löst sich in verd. Natronlauge und verd. Ammoniaklsg. mit schwacherer Farbe auf; beide Legg. färben sich an der Luft durch Oxydation blauviolett. Die

Lsg. der Leukoindophenolsulfosäure in Schwefelnatrium und Natronlauge ist gelbgrün; Bicarbonat fällt aus dieser Lsg. nichts aus, dagegen wird durch Mineralsäuren oder Essigsäure ein grünlichblauer Nd. ausgeschieden. Konz. Schwefelsäure löst die Leukoindophenolsulfosäure mit grünblauer Farbe.

Kl. 12q. Nr. 184768 vom 26/5. 1906. [7/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd*. Es wurde gefunden, daß sich das Anthrachryson in alkal. Lsg. sehr leicht, bereits bei gewöhnlicher Temperatur, mit Formaldehyd zu einem neuen Prod. verbindet. Die Analyse ergibt für dieses Prod. die Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_8$, während sein chemisches

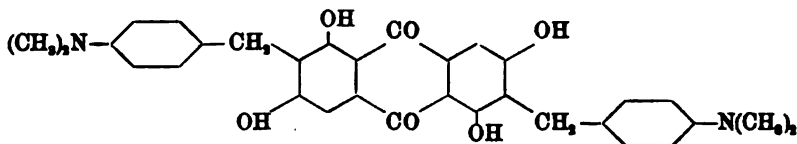


Verhalten nebenstehende Konstitutionsformel sehr wahrscheinlich macht. Dieses Kondensationsprod. soll zur Darst. von anderen technisch wichtigen Verbb. und Farbstoffen der Anthrachinonreihe Verwendung finden. — Die freie Verb.

ist orangegelb gefärbt, unschmelzbar und unl. oder nahezu unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst sich das Prod. mit blauer Farbe, in verd. Natronlauge mit orangegelber Farbe. Das Natriumsalz ist wl. und bildet granatrote Krystalle.

Kl. 12q. Nr. 184807 vom 26/5. 1906. [7/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen*. Durch Pat. 184768 (vgl. vorstehend) ist ein Verf. zur Darst. eines Kondensationsprod. aus Anthrachryson und Formaldehyd geschützt, welches durch Einw. von Formaldehyd auf alkalische Anthrachrysonlsgg. entsteht. — Es wurde nun gefunden, daß dieser Körper sich in der Wärme mit Dialkylanilinen zu neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten verbindet. So erhält man z. B. mit Dimethylanilin einen Körper, für welchen die Analyse die Bruttoformel $C_{24}H_{28}N_2O_8$ ergibt, während sein chemisches Verhalten die folgende Strukturformel sehr wahrscheinlich macht:

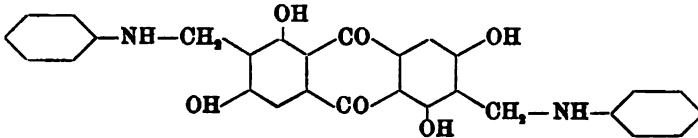


Die neuen Prodd. sollen als Ausgangsmaterialien zur Herst. anderer technisch wertvoller Anthrachinonderivate und Farbstoffe Verwendung finden. — Das Tetramethyldiaminodibenzylantrachryson bildet orangegelbe Krystalle aus A. oder Holzgeist; F. 272°; zeigt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und löst sich in verd. Ätzalkalien mit orangegelber, in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe auf; in W. ist es unl., sl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst sich das Prod. mit roter, in 20%ig. Oleum mit prächtig violetter Farbe auf, welche beim Erwärmen in Grün umschlägt. — Das bei 233° schm. Tetradimyldiaminodibenzylantrachryson stimmt in allen übrigen Eigenschaften mit der homologen Verb. überein.

Kl. 12q. Nr. 184808 vom 26/5. 1906. [7/5. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren*

zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß das nach dem Verf. des Patentes 184768 (vgl. S. 860) durch Einw. von Formaldehyd auf alkal. Legg. von Anthrachryson erhaltliche Kondensationsprod., sich beim Erwärmen mit primären Aminen der Bensolreihe zu neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten verbindet. So erhält man z. B. mit Anilin einen Körper, für welchen die Analyse die Bruttoformel $C_{28}H_{22}N_2O_4$ ergibt, während sein chemisches Verhalten die folgende Konstitutionsformel wahrscheinlich macht:



Diese Verbb. sollen zur Herst. anderer technisch wichtiger Anthrachinonderivate und Farbstoffe verwendet werden. Die aus Anilin und dem Kondensationsprod. des Patentes 184768 gewonnene Verb. stellt eine orangegelbe Krystallmasse dar, welche sowohl saure als auch basische Eigenschaften zeigt: sie löst sich in verd. Ätzalkalien mit orangegelber, in verd. Mineralsäuren beim Erwärmen mit gelber Farbe auf. Der Körper ist unl. in W., in der Wärme sl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; aus A. oder Holzgeist krystallisiert die Verb. in orangegelben Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen, ohne einen bestimmten F. zu zeigen. Ähnliche Produkte erhält man, wenn man an Stelle des Anilins Homologe des Anilins, namentlich *o*-Toluidin u. *p*-Xylidin, zur Anwendung bringt; diese stimmen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit der Anilinverb. überein.

Kl. 12^a. Nr. 184968 vom 15/9. 1906. [8/5. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole*. Das Verf. zur Darst. von Aminoäthern primärer Alkohole der allgemeinen Formel: $Y : N - (CH_2)_x - O \cdot R$ (worin Y ein zweiwertiges oder zwei einwertige Radikale, R Aryl oder substituiertes Aryl, x eine beliebige Zahl bedeutet), besteht darin, daß man Halogenkohlenwasserstoffalkyläther der allgemeinen Formel: Halogen $-(CH_2)_x - O \cdot R$ mit sekundären Aminen in Wechselwirkung bringt. Diese Verbb. sollen für medizinische Zwecke, z. B. als Anästhetika, Verwendung finden. So erhält man aus Dimethylamin und dem Brom- ϵ -guajacylamyläther (aus Dibrompentan, metall. Natrium und Guajacol hergestellt; farbloses Öl, Kp. 174°) von der Formel: $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, den Dimethylaminogujacylamyläther. Das Chlorhydrat bildet eine schwach gefärbte Krystallmasse, die, aus A. Ä. umkrystallisiert, bei 144 bis 145° schm., ll. in W. — Der Piperido- γ -phenylpropyläther, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_5$, aus Brom- γ -propylphenyläther (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2631; C. 91. II. 804) und Piperidin hergestellt, bildet ein wasserhelles Öl vom Kp. 150° und ist ll. in verd. SS. Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die äth. Leg. des Aminoäthers gewonnen, bildet farblose Krystalle, F. 178°; ll. in W.; die wss. Leg. reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend. Der in analoger Weise aus Brom- ϵ -phenylamyläther (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 963; C. 1905. I. 1009) gewonnene Piperido- ϵ -phenylamyläther, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, ist ein gelbliches Öl; Kp. 172° und ist ll. in verd. SS. Die salzsaure Leg. gibt mit Platinchlorid eine ölige Fällung, mit Goldchlorid einen krystallinischen Nd. Das Chlorhydrat, weiß, flockiger Nd., F. 170°, ist ll. in W., sl. in w. A.

Der Piperido- γ -guajacylpropyläther, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Brom- γ -guajacylpropyläther (wasserhelles Öl, Kp. 151–152°, aus Guajacol, metallischem Na-

trium u. Trimethylbromid gewonnen) u. *Piperidin* hergestellt, bildet ein wasserhelles Öl Kp_{10} . 170—173°; l. in verd. SS. Das *Chlorhydrat*, F. 156—157° ist ll. in W. Die wss. *Lsg.* reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend. Der *Piperido-ε-guajacylamyläther*, $C_9H_{19}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_8H_7 \cdot OCH_3$, ist ein Öl, Kp_5 . 190°. Das *Chlorhydrat*, F. 136°, ist ll. in W. Der *Piperido-ε-menthylamyläther*, $C_9H_{19}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$, analog aus *Piperidin* und *Brom-ε-menthylamyläther* (schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem Geruch, Kp_5 . 158—160°; aus *Mentholnatrium* und *Pentamethylendibromid* dargestellt) gewonnen, bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl, Kp_4 . 170—172°, ll. in verd. SS. Das *Chlorhydrat* bildet weiße Krystalle, F. 169°; all. in W. u. wirkt tief u. andauernd anästhesierend. — *Piperido-γ-thymylpropyläther*, $C_9H_{19}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_8H_7 \cdot (CH_2)(C_6H_5)$. Der als Ausgangsmaterial dienende *Brom-γ-thymylpropyläther* wird aus *Thymol*, metallischem *Natrium* und Trimethylendibromid dargestellt und bildet ein wasserklares Öl, Kp_5 . 197°, das sich bei einigem Stehen schwach gelblich färbt) ist ein wasserhelles Öl, Kp_5 . 197°, ll. in verd. SS. Das *Chlorhydrat*, weiße Krystalle, F. 158—159°, ist ll. in W. Seine wss. *Lsg.* wirkt ebenfalls stark anästhesierend. — Der *Piperido-ε-thymylamyläther*, $C_9H_{19}N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_8H_7 \cdot (CH_2)(C_6H_5)$, aus *Piperidin* u. *Brom-ε-thymylamyläther* (der aus metallischem Natrium, Dibrompentan u. *Thymol* gewonnen werden kann und ein hellgelbes Öl vom Kp_5 . 190° bildet) dargestellt, ist ein wasserhelles Öl, Kp_5 . 200—202°. Das *Chlorhydrat*, weiße Krystalle, F. 99—100°, ist wl. in k. W., all. in h. W. und A. Die wss. *Lsg.* reagiert neutral u. wirkt anästhesierend. Der *Camphidino-ε-thymylamyläther*, $C_9H_{14}(CH_2)_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_8H_7 \cdot (CH_2)(C_6H_5)$ wird aus *Camphidin* und *Brom-ε-thymylamyläther* gewonnen. Das *Chlorhydrat* aus h. Essigäther umkrystallisiert, hat den F. 122—123° u. ist in k. W., Salzsäure und Ä. wl., in h. W. und h. A. ll., die wss. *Lsg.* reagiert neutral.

Kl. 22b. Nr. 185223 vom 18/12. 1904. [29/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185221 vom 26/4. 1904; vgl. S. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe*. Wie die Kondensationsprodukte des Pat. 176018 gemäß dem Hauptpatent, liefern nun auch die nach dem Verf. des Pat. 181176 (vgl. C. 1907. I. 1002) aus *Naphtthanthrachinon*, besw. dessen *Hydroverbb.* mit *Glycerin* darstellbaren *Kondensationsprodukte* bei analoger Behandlung *Küpenfarbstoffe*, welche Baumwolle in blauen bis grünblauen Tönen anfärben. — Je nach den Mengenverhältnissen zwischen Kondensationsprod. und Alkali, besw. der bei der Rk. innegehaltenen Temperatur erhält man zwei verschieden gefärbte, besw. färbende Prodd. Charakteristisch ist die Farbe ihrer alkal. Hydrosulfitküpen: dieselbe ist bei dem einen violettblau, beim anderen rot. Baumwolle wird in der Küpe des ersteren Farbstoffes viel grünstichiger angefärbt, als in der Küpe des letzteren, welche ein blaues Violett erzeugt. Wäscht man jedoch die Färbungen gründlich aus, bis alles Hydrosulfit entfernt ist, so ändern sich die Verhältnisse vollständig: der erstere liefert dann ein rötliches Blau, der letztere ein Blaugrün.

Kl. 22b. Nr. 185546 vom 1/4. 1906. [6/6. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von alkylirten p-Diaminoanthrarufinen*. Das Verf. der Patt. 136777 und 444634 (vgl. C. 1902. II. 1372 und 1903. II. 750) läßt sich nicht ohne weiteres auf die 4,8-Dihalogenanthrarufine, besw. 4,5-Dihalogenchryssazine mit farbertechnischem Effekt anwenden. Werden dagegen die 4,8-Dihalogenanthrarufine mit *Monoalkylaminen* in Ggw. von *Katalysatoren*, wie z. B. *metallischem Kupfer*, behandelt, so gelingt die Umsetzung schon bei niedriger Temperatur, u. es werden *alkylierte 4,8-Diaminoanthrarufine* gebildet, die in ihren Eigenschaften im allgemeinen dem im Patent 125576 (vgl. C. 1901. II. 1187) beschriebenen methylierten

Diaminoanthrarufin entsprechen. Sämtliche Prodd. sind in W. ganz unl. und in indifferenten Lösungsmitteln mit blauer Farbe l. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Grünstichigblau umschlägt. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure nach dem Verf. des Pat. 125576 werden sie in Sulfosäuren übergeführt, die wertvolle Wollfarbstoffe sind. — *p*-Diäthyl-diaminoanthrarufin, aus *p*-Dibromanthrarufin und Äthylamin, aus Pyridin oder Chlorbenzol bronzeglänzende Nadeln, F. 292°. — *p*-Dimethyldiaminoanthrarufin, kleine, dunkelblaue Nadeln, F. 300°. *p*-Dichloranthrarufin liefert dieselben Prodd.

Kl. 22b. Nr. 185547 vom 12/4. 1906. [25/5. 1907].

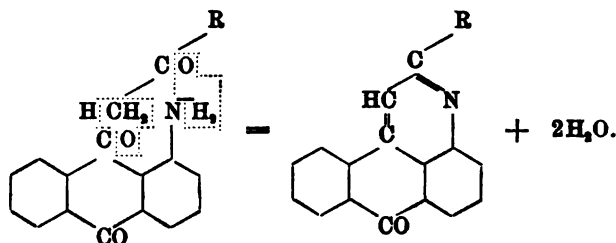
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe. Wertvolle, Wolle in saurem Bade in rein grünen Tönen färbende Farbstoffe werden nun erhalten, wenn man die *Arylsulfosäureester des Salicylaldehyds*, bezw. von dessen Homologen und Derivaten auf *Äthylbensylaminisulfosäuren* einwirken läßt und die so entstehenden *Leukosulfosäuren* oxydiert. Die zur Darst. dieser Farbstoffe erforderlichen *Arylsulfosäureester* werden dadurch erhalten, daß man das *Arylsulfochlorid* auf eine wss. Lsg. der Natriumverb. des betreffenden *Oxyaldehyds* bei 70–75° unter gutem Rühren einwirken läßt, bis die gelbe Farbe der Natriumverb. verschwunden ist. Die so erhaltenen Ester sind schön krystallisierende Verbb., die in A., Ä. und Bzl. ll. sind; die Patentschrift beschreibt die folgenden: *p*-Toluolsulfosalicylaldehyd, $C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2)(CHO)^2$, F. 59–60°, sternförmig gruppierte Prismen, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. und Ä. — *p*-Toluolsulfo-*o*-homosalicylaldehyd, $C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2)(CHO)(CH_2)^2$, F. 62°, Blättchen von rhombischem Habitus, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. und Ä. — *p*-Toluolsulfo-*p*-homosalicylaldehyd, $C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2)(CHO)(CH_2)^2$, F. 68–69°, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. u. Ä. — *Bensolsulfo-p*-homosalicylaldehyd, $C_6H_5(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4)(CHO)(CH_2)^2$, F. 63°, rechteckige Platten, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A. und Ä. — Die durch Kondensation von *p*-Toluolsulfosalicylaldehyd u. *Äthylbensylaminisulfosäure* erhaltene *Leukosulfosäure* ist ein weißes Harz, welches durch Oxydation, beispielsweise mittels PbO_2 , in den Farbstoff (kupferglänzende M.) übergeht, der Wolle in saurem Bade in rein grünen Tönen von guter Waschechtheit anfärbt. Vom *p*-Toluolsulfo-*p*-homosalicylaldehyd ausgehend, gelangt man zu einem dem ersteren sehr ähnlichen Farbstoff; wesentlich das gleiche Resultat liefert der *p*-Toluolsulfo-*o*-homosalicylaldehyd. Ebenso kann man auch vom *Bensolsulfosalicylaldehyd* ausgehen u. an Stelle der Äthyl- die *Methylbensylaminisulfosäure* zur Kondensation benutzen. Die erhaltenen Farbstoffe lösen sich in W. mit grüner Farbe, ebenso in k., besser in w. A. Aus der wss. Lsg. wird der Farbstoff durch Salzsäure oder Natronlauge in grünen Flocken gefällt. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelbbrauner Farbe, die auf Zusatz von Eisw. in Grün umschlägt.

Kl. 22b. Nr. 185548 vom 26/6. 1906. [6/6. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten. Behandelt man α -Aminoanthrachinon und seine Derivate mit *Ketonen* vom Typus $CH_3\cdot CO\cdot R$ (worin R ein beliebiges Radikal wie CH_3 , C_6H_5 , $CH_2\cdot COOH$ etc. bedeutet) in Ggw. von Alkalien, so entstehen neue Kondensationsprodd., die teils als Farbstoffe, teils als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von Bedeutung sind. Die Rk. verläuft wahrscheinlich im Sinne untenstehender Formel.

Beschrieben sind die Kondensationsprodd. aus *Aceton* u. α -Aminoanthrachinon, gelbliche Prismen; aus *Aceton* und 1,4-Diaminoanthrachinon, Krystalle, färbt mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle gelbbraun; aus *Aceton* und 1,6-Diamino-

anthrachinondisulfosäure, färbt ungebeizte Wolle braun an; aus *Methyläthylketon* u. *1-Aminoanthrachinon-5-sulfosäure*, Krystalle; aus derselben Sulfosäure und *Acetophenon*, wie das vorige; das aus *α -Aminoanthrachinon* und *Acetessigester* unter Beigabe von Natriummethylat geb. Kondensationsprod. krystallisiert aus Nitrobenzol in



grünlichgelben Blättchen, die sich in verd. Sodalauge gelb lösen. Es ist die Carbonsäure des zunächst genannten Kondensationsprod. und ist entstanden durch Verseifung der Esters durch das bei der Kondensation freiwerdende Alkali. Bei der Sublimation geht das Prod. unter Abspaltung von CO₂ wieder in das genannte Kondensationsprod. über.

Kl. 22a. Nr. 182783 vom 17/11. 1905. [26/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178841 vom 12/2. 1905; vgl. C. 1907. I. 777.)

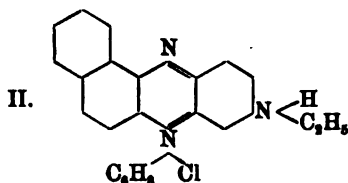
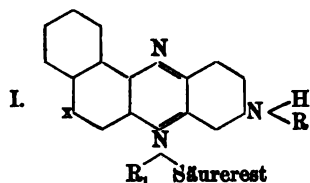
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz u. Hünningen i/Els., Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen. Bei der Kondensation der Gallocyaninfarbstoffe mit den Carbonsäuren der aromatischen Amine gemäß dem Hauptpatent geht sowohl bei Anwesenheit von W. als von anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Eg., ein Teil des Gallocyaninfarbstoffs in sein Leukoderivat über und wird als solches für die Kondensation wertlos. Dies wird nun dadurch vermieden, daß entweder das gebildete Leukoderivat als solches gewonnen wird, oder durch Oxydation desselben eine bessere Ausbeute an den neuen Farbstoffen erreicht wird. Diese Oxydation kann nach erfolgter Kondensation geschehen und der zurückgebildete Farbstoff weiter kondensiert werden, oder sie kann durch Wasserstoff entziehende Mittel bewirkt werden, welche die Kondensation nicht hemmen und vom Anfang an mit den Ausgangsmaterialien gemischt werden und so die B. der Leukobasen vermindern; als solche können *Pikrinsäure* u. *Polymetrosulfosäuren der Benzol- und der Naphthalinreihe* verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 183117 vom 5/5. 1905. [10/4. 1907].

F. Kehrman, Genf, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safranreihe. Es wurde gefunden, daß auch die *Isorosinduline* mit sekundärer Aminogruppe —NH·R—, welche der Formel I, in welcher R, bezw. R₂ beliebige fette oder aromatische Radikale bedeuten, entsprechen, gemäß dem Verf. der Patt. 97118, 97365, 97395 u. 97396 (vgl. C. 98. II. 588) an der mit x bezeichneten Stelle durch Amine substituiert werden. Die danach erhältlichen Farbstoffe sind als Derivate des *Naphthophenosafrans* aufzufassen und geben gut krystallisierende Salze. Die Farbe der Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle variiert je nach der Natur der Substituenten von rot bis grünblau. Saure Wollfarbstoffe können entweder durch Sulfieren dieser Prodd. oder direkt durch Verwendung sulfierter Komponenten bei der Synthese erhalten werden.

So scheidet das durch Einw. von *Nitrosomonothylamin* auf *Phenyl- β -naphthylamin* leicht darstellbare *Monothylisorosindulinchlorid* (Formel II.) (dunkelbraune,

bronzeglänzende, in W. fuchsinrot, in konz. Schwefelsäure braunviolett l. Nadeln; die alkoh. Lsg. fluoresciert feuerrot.), beim Vermischen mit Anilin u. Natronhydrat und Durchleiten von auf 90° erwärmter Luft, nach dem Abtreiben des unange-



griffenen Anilins die neue *Farbbase* in metallgrünen Krystallen aus, die durch Anreiben mit Salzsäure in das *Chlorid* übergeführt wird. Dieses bildet in h. W. u. A. rotviolette, II., bronzeglänzende Krystalle u. färbt tannierte Baumwolle violett.

Die durch mehrstündiges Erhitzen von *Phenylisorosindulinchlorid*, Natriumacetat und *p-Aminoacetanilid* auf 170° u. dann auf 180° erhaltene *Farbbase* bildet in W. unl., in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l. Kryställchen. Behandelt man diese in alkoh. Suspension mit Salzsäure, so gehen sie mit blauer Farbe in Lsg.; auf Zusatz von etwas Äther krystallisiert das reine *Chlorid* in goldglänzenden Körnern. In W. wl., färbt es tannierte Baumwolle indigoblau. Besser zum Färben geeignet ist eine daraus durch Behandlung mit Monohydrat leicht darstellbare, in W. ll. *Sulfosäure*. Das *Natriumsalz* dieser Sulfosäure ist ein wertvoller Wollfarbstoff, welcher in schwefelsaurem Bade hervorragend licht- und walkechte rötlichindigoblaue Töne liefert. Auch kann man das Phenylisorosindulinchlorid zunächst durch Behandeln mit Oleum in die *Disulfosäure* überführen und diese dann durch Mischen mit Natronhydrat und Anilin und Durchleiten von Luft in den sulfierten und nun in W. ll. *Farbstoff* überführen, welcher Wolle in saurem Bade wasch- und lichtecht violett färbt. Verwendet man an Stelle von Anilin wie vorstehend andere aromatische oder fette Amine, so erhält man eine Reihe von ähnlichen Prodd., deren Nuance auf Wolle von fuchsinrot bis dunkelblau variiert. So färben beispielsweise die Farbstoffe aus *Phenylisorosindulindisulfosäure* und *Methylamin* fuchsinrot, *Piperidin* fuchsinrot, *Benzylamin* violettrot, *o-Toluidin* rotviolett, *o-Chloranilin* rotviolett, *m-Xylidin* rotviolett, *m-Phenylendiamin* blauviolett, *m-Toluyldiamin* blauviolett, *p-Phenylendiamin* blauviolett, *p-Toluyldiamin* blauviolett, *p-Aminodimethylanilin* blauviolett, *p-Aminosalicylsäure* blauviolett, *p-Aminodiphenylaminsulfosäure* blauviolett, *Bensidinmonosulfosäure* blauviolett, *p-Nitranilin* blauviolett. In einigen Fällen sind die so erhaltenen Prodd. noch nicht genügend wasserlöslich, so der Farbstoff mit Bensidin; durch Behandeln mit Oleum wird dieser Mangel indessen leicht beseitigt.

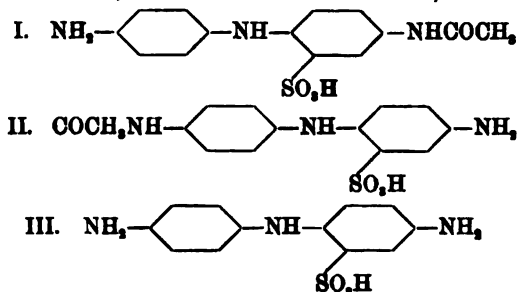
Kl. 23. Nr. 185986 vom 15/11. 1904. [13/6. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen*. Das *p-Nitroso-p-acetaminodiphenylamin* u. seine *Sulfosäuren*, die man durch Einw. von salpetriger S. auf *Acetaminodiphenylamin*, bzw. dessen *Sulfosäuren* in Lsg. von alkoh. Salzsäure erhält, lassen sich mit den *asymm. Diaryl-1,3-naphthylendiaminsulfosäuren* zu blauen Farbstoffen kondensieren, die zum Teil unmittelbar, zum Teil nach Sulfierung zur Wollfärberei geeignet sind. Die in den Kondensationsprodd. noch enthaltene Acetylgruppe läßt sich leicht abspalten, und man gelangt dann zu einer weiteren Reihe ungemein wertvoller licht- und walkechter blauer Wollfarbstoffe. Statt der Acetylverb. können mit gleichem Erfolge die Formylverb. verwendet werden. Von Diarylnaphthylendiamin-

sulfosäuren kommen namentlich die 1,3,6-, 1,3,7-Mono- und 1,3,6,8-Disulfosäure in Betracht.

Kl. 22c. Nr. 184661 vom 2/3. 1906. [16/5. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe*. Die gleichen Farbstoffe wie nach Patent 185986 (vgl. vorstehend) werden nun auch erhalten, wenn man die *Monooacetyl-p-diaminodiphenylamin-o-sulfosäure* (I.) zusammen mit der 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-6,8-disulfosäure der Einw. oxydierender Agenzien unterwirft u. dann versetzt. Verwendet man an Stelle jener Acetylverb. ihrer *Isomere* (II.), oder die freie *Diaminosäure* (III.), oder aber die entsprechenden *Phenyltoluylamin-derivate*, so gelangt man zu analogen Farbstoffen. Statt der Acetylverb. können mit gleichem Erfolge auch die *Formylverbindungen* wie beim Verf. nach Patent 185986 (vgl. vorstehend) verwendet werden.



phenylamin-o-sulfosäure (I.) zusammen mit der 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-6,8-disulfosäure der Einw. oxydierender Agenzien unterwirft u. dann versetzt. Verwendet man an Stelle jener Acetylverb. ihrer *Isomere* (II.), oder die freie *Diaminosäure* (III.), oder aber die entsprechenden *Phenyltoluylamin-derivate*, so gelangt man zu analogen Farbstoffen.

Kl. 22a. Nr. 186465 vom 18/5. 1906. [20/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffes*. Wird *Dianthrachinonylamin* (erhältlich durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit 2-Chloranthrachinon) in der mehrfachen, z. B. 10–20-fachen Menge Nitrobenzol suspendiert, mit 1 Teil Salpetersäure von 48° Bé. bei 60–80°, während etwa 1 Stde. geführt, so scheidet sich ein schön kristallisierter Nitrokörper, das *Dinitrodianthrachinonylamin* aus; dasselbe bildet ziegelrote Krystallblättchen, welche in einem Suspensionsmittel stark flimmern u. in den üblichen Lösungsmitteln unl. sind. Auf 300° erhitzt ist es noch nicht geschmolzen; bei etwa 315° tritt unter Verpuffung Zers. ein. Beim $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit verd. Natronlauge (z. B. 30° Bé.) wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit 10 Teilen *Phenylhydrasin* erhält man eine prächtig violette Schmelze, aus welcher sich beim Erkalten oder beim Verdünnen mit A. ein Körper abscheidet, der sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Das Produkt färbt Baumwolle in der alkal. Hydrosulfitküpe nicht an. Wird der Nitrokörper mit Traubenzucker und Natronlauge behandelt, so erhält man eine gelbe Küpe, aus welcher Baumwolle ebenfalls nicht angefärbt wird. Wird er mit wss. Schwefelalkalien oder mit Zinnchlorür in verd. saurer oder alkal. Lsg. behandelt, so scheidet sich ein dunkler, kristallinischer Körper aus, der, mit Hydrosulfit und Natronlauge geküpt, Baumwolle nicht, bzw. nur ganz schwach rötlich anfärbt. Ebenso wenig entstehen Küpenfarbstoffe, wenn man mit einer 10%ig. Schwefelnatriumlsg. oder mit einer verd. sauren oder alkal. Zinnlsg. kocht. Verschmilzt man aber mit Schwefelnatrium, so entsteht in ganz kurzer Zeit ein neuer Küpenfarbstoff. Verdünnt man die Schmelze nach etwa 2 Stdn. mit W., so wird der Farbstoff in unl. Form abgeschieden. Falls er in ganz reiner Form erhalten werden soll, kann er nach Maßgabe des Verf. des Patentes 135407 (vgl. C. 1902. II. 1231) mit alkal. Hydrosulfitlsg. umgeküpt werden. Die Reduktion des Nitrokörpers (mittels verd. alkal. Hydrosulfitlsg.) kann mit der Herst. der Küpe nicht in einer Operation vereinigt werden, da sich in der wss. Hydrosulfitlsg. der eingangs erwähnte nicht färbende Körper bildet.

Kl. 22. Nr. 182260 vom 14/11. 1905. [11/4. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes. Durch die Einw. wasserentsiehender Mittel auf die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* bildet sich die *3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure*, aus welcher durch Kohlensäureabspaltung das *3-Oxy(1)thionaphthen* entsteht. Dieses sowohl als auch seine vorgenannte Carbonsäure lassen sich nun unter Beigabe von Soda glatt mit *Isatin* zu einem neuen *Kondensationsprod.* von der wahrscheinlichen Formel: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C = C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$, vereinigen. Das Prod. ist ein roter Farbstoff; es bildet in W. unl., scharlachrote, metallglänzende Nadelchen, die in den üblichen Lösungsmitteln unl., besw. swl. sind. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit brauner Farbe. Alkal. Reduktionsmittel verwandeln ihn in farblose, wasserlösliche Reduktionsprodd.

Kl. 22. Nr. 182261 vom 22/3. 1906. [11/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen roten Farbstoffes. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. das *Isatin* durch die *Isatinessigsäure*, so erhält man gleichfalls einen roten Farbstoff, der sich beim Erkalten der Reaktionsmasse in Form seines wasserl. *Natriumsalzes* in prächtig glänzenden, feurig roten Krystallschuppen abscheidet. Durch Ausäuern erhält man die *Farbstoffsäure* in Form von roten Flocken. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünbrauner Farbe; auf Wolle erzeugt er sowohl im neutralen, als auch im sauren Bade klare rote Nuancen von sehr befriedigender Echtheit.

Kl. 22. Nr. 184445 vom 18/3. 1906. [1/5. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen. Die einen *alkylamidierten Thiasinring* enthaltenden Farbstoffe gehen bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, z. B. Dichromat, in saurer Lsg. in Farbstoffe über, welche sich vor den Ausgangsprodd., z. B. dem *Methylenblau*, durch eine wesentlich größere Farbstärke auszeichnen; außerdem sind die Färbungen auf tannierter Baumwolle beträchtlich rotstichiger und waschechter. Der aus Methylenblau erhaltene Farbstoff wird nach dem Umkrystallisieren in stark grün glänzenden Kryställchen erhalten. Sowohl durch sein Absorptionsspektrum, als auch durch das Verhalten seiner Lsg. gegenüber Ammoniak oder Natronlauge unterscheidet er sich des weiteren deutlich vom Methylenblau, indem z. B. durch verd. Natronlauge ein vollständiger Farbumschlag eintritt, während eine Methylenblaulsg. ihre Färbung behält. In A. und Aceton ist der Farbstoff nur swl. Die Lsgg. zeigen im Gegensatz zu denen des Methylenblauen stark rotbraune Fluorescenz. Wendet man an Stelle von Methylenblau andere, einen alkylamidierten Thiasinring enthaltende Farbstoffe, z. B. das *tetraäthylierte Thionin* oder das aus Monoalkyl-p-toluyldiaminthiosulfosäure und Monoalkyl-o-toluidin entstehende symm. *Diälylthionin* (*Neumethylenblau N*), *Töwidinblau*, *Methylenviolett* etc. an, so erhält man gleichfalls Farbstoffe, welche bedeutend rotstichiger färben als das Ausgangsmaterial. Der Grad der Nuancenänderung hängt von der Menge des angewandten Oxydationsmittels ab; ebenso kann man statt Dichromat auch andere Oxydationsmittel in saurer Lsg. einwirken lassen.

Kl. 22r. Nr. 182572 vom 8/2. 1906. [26/3. 1907].

Dragutin Lerman, Bernardo Benij Dragutin Schwartz und Paul Pikos, Požega (Comitat Požega, Slavonien, Ungarn), Verfahren zur Herstellung einer

schwarzen Farbe. Steinkohle, Braunkohle und Lignit werden in fein zerkleinertem Zustande zwecks Lsg. der bituminösen Bestandteile sowie anderer die Kohlenarten begleitenden Körper, wie Schwefel, Eisensalze, Calciumsalze etc., mit Lsg. von Ätsalkalien, kohlen-sauren Alkalien, schwefelsauren Alkalien, Sulfiden, unterchlorig-sauren Salzen u. dgl. in offenen oder in geschlossenen Gefäßen unter vermindertem oder erhöhtem Druck erhitzt, worauf der von der Lösung getrennte Rückstand einer trockenen Dest. unterworfen und der dabei resultierende Retortenrückstand fein vermahlen wird. Derselbe dient als schwarze Farbe, beispielsweise zur Herst. von Druckerschwärze. Die erhaltene Lsg. wird auf Gerbstoff oder Düngemittel verarbeitet. Das bei der trockenen Dest. erhaltene Rohdestillat kann in bekannter Weise durch fraktionierte Dest. unter Abscheidung von Teer und leichten Ölen verarbeitet werden. Von dem aus bitumenreicher Kohle erzeugten Rohmaterial können auch Essigsäure oder deren Salze abgeschieden werden, ebenso genügende Mengen wertvoller Öle, welche dann zu einem Firnis und Terpentinölersatz verarbeitet werden.

Kl. 22f. Nr. 182730 vom 15/2. 1906. [23/3. 1907].

Léon Brunet, Brioude, Frankr., *Verfahren zur Herstellung einer lithoponähnlichen weißen Farbe.* Im Gegensatz zu den im Handel befindlichen Lithoponen, die neben Bariumsulfat Schwefelsink oder Zinkoxyd enthalten, je nachdem man Schwefelbarium oder Baryt zu ihrer Herst. aus Zinksulfat verwendet, bedient sich das neue Verf. des Zinksulfits zur Herst. von Lithoponen. Wenn man zu einer Lsg. dieses Salzes Schwefelbarium oder Baryt hinzusetzt, so erhält man einen Nd. von Schwefelsink oder Zinkoxyd und schwefligsaurem Baryt, der ebenso verwendet werden kann wie das gegenwärtig in Benutzung befindliche Lithopon, diesem gegenüber aber den Vorteil bietet, daß bei Herst. von weißer Öl-farbe mit Rück-sicht auf das Sulfid ein nicht gebleichtes Öl verwendet werden kann, und es ist nur notwendig, einige Tropfen Schwefelsäure hinzuzufügen, so daß eine Zers. eines geringen Teiles des Sulfits stattfindet unter Entw. von schwefliger Säure, deren entfärbende Wrkg. bekannt ist.

Kl. 22f. Nr. 183118 vom 3/5. 1906. [2/4. 1907].

C. Wülffing, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von farbechtem blauschwarzem Eisenoxyduloxyd.* Das Verf. nach Pat. 121744 (vgl. C. 1901. II. 151) wird nun wie folgt vereinfacht: Die Eisenchlorür- oder Eisensulfatlauge wird mit Eisennabfällen behandelt zwecks Neutralisierung der vorhandenen freien S., worauf man, ohne mit den Eisenabfällen zur Trocke zu dampfen, die Fl. etwa zu zwei Dritteln mit Ammoniak sättigt, zweckmäßig bei einer Verdünnung von 10,5° Bé. Hierauf wird durch kräftiges Rühren oder besser durch Einleiten von Luft oxydiert, bis die M. gelb ist, sodann zum Sieden erhitzt, der Kessel geschlossen, der zur völligen Sättigung erforderliche Rest an Ammoniak zugepumpt und weiter erhitzt, wobei bald Schwarzfärbung eintritt. Schließlich leitet man nochmals kurze Zeit Luft ein, wobei eventuell noch etwas Ammoniak zugegeben wird, und filtriert ab. Das erhaltene Prod. zeigt den tief schwarzblauen Farbton noch schöner als das Prod. nach Pat. 121744 und ist auch ein durchaus haltbares Oxyd des Eisens, dessen Oxydulgehalt etwas geringer ist, als der Formel Fe_2O_4 entspricht. Die von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrierte Lsg. wird durch Eindampfen auf Chlorammonium, bezw. Ammonsulfat verarbeitet. Aus letzterem wird zweck-mäßig durch Dest. mit Kalk wieder Ammoniak gewonnen, das so immer wieder in den Betrieb zurückgeführt werden kann.

Kl. 22f. Nr. 186257 vom 21/2. 1904. [30/5. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke. Dem neuen Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß der Azofarbstoff, welcher aus der Diazoverb. der *m*-Chloranilinsulfosäure (dargestellt durch Backen des sauren Sulfats des *m*-Chloranilins) durch Kuppeln mit β -Naphthol erhalten wird, in hervorragender Weise zur Herst. von orangefarbenen Farblacken geeignet ist. Diese Lacke werden erhalten, indem das Natriumsalz des Farbstoffes mit den Salzen des Bariums, Calciums, Aluminiums etc. umgesetzt wird; die so dargestellten Lacke besitzen eine außerordentlich klare, leuchtende Nuance und zeichnen sich durch vollständige Unlöslichkeit in W. und Öl, sowie durch hohe Lichtechtheit aus. Die erzielten Farblacke sind erheblich klarer als die bisher darstellbaren und eignen sich besonders als *Chromgelbersatz* für den *Steindruck*.

Kl. 22g. Nr. 186273 vom 29/11. 1905. [18/6. 1907].

André Brunstein, Hamburg, Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse. Zur Herst. dieser wetterbeständigen Anstrichmasse mischt man *Albuminate* (wie *Kasein* etc.) mit *Calciumhydroxyd*, *Kreide* und so viel W., daß ein dicker Brei entsteht. In diesen Brei bläst man einen schwachen Luftstrom ein, bis die dickliche M. fl. geworden ist und ein schwacher Geruch nach Ammoniak sich wahrnehmen läßt. Alsdann setzt man der M. *chloriertes (bromiertes oder jodiertes) Öl* zu u. reibt entweder mit Kreide trocken, wenn man ein Farbpulver herstellen will, oder man verdünnt mit W. bis zur Sirupkonsistenz, wenn man flüssige Anstrichmasse erhalten will. Die *Chlorierung der Öle* geschieht in der Weise, daß Chlorwasser mit dem Öle kräftig geschüttelt wird, so lange, bis das Öl reichlich Chlor aufgenommen hat. Zwecks Bromierung oder Jodierung der Öle löst man Brom oder Jod in Spiritus und schüttelt diese Lsg. mit dem Öle; den Spiritus treibt man dann ab.

Kl. 22g. Nr. 186541 vom 12/4. 1905. [20/6. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des franz. Pat. vom 22/4. 1904 gewährt worden.)

Maurice Hérisson, Paris, Ölfarbe. Diese dauerhafte Anstriche erzeugende, neue Ölfarbe ist ausgezeichnet durch einen Gehalt von durch Fällung erhaltenem *kieselsauren Baryt* neben den üblichen Bestandteilen, wie *kieselsaurem Baryt*, *Wasserglas*, *Infusorienerde*, gefällter Tonerde, reinem Kaolin (Porsellanerde), *Zinkoxyd* und *Leinöl*.

Kl. 22i. Nr. 182827 vom 21/4. 1906. [26/4. 1907].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentes vom 23/5. 1905. gewährt worden.)

Société française la Mergine, Paris, Verfahren zur Darstellung eines trockenen, neutralen, wasserlöslichen Klebmittels aus Tängsäure. Die auf bekannte Weise (vgl. Pat. 95185, 101485 und 101503; C. 98. I. 590; 99. I. 1008 u. 1093) gewonnene, h. gepreßte u. zerkleinerte *Tängsäure* wird der Einw. von *Ammoniakdämpfen* ausgesetzt, bis die Tängsäure in *Ammoniumtanganat* übergeführt ist, worauf dieses zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks getrocknet wird. Auf diese Weise erhält man als Endprodukt das Klebmittel in der Form eines *Ammoniumtanganats*, das vollständig trocken, neutral und wasserlöslich ist. Die pulverige Beschaffenheit des neuen Prod. erleichtert seine Auflösung.

Kl. 221. Nr. 185862 vom 2/12. 1905. [22/6. 1907].

Max Siegfried, Leipzig, *Verfahren zur Reinigung von Gelatine*. Die meisten Gelatinen sind in gequollenem oder gel. Zustande trüb oder wenigstens opalisierend. Es lassen sich nun klare Gelatinen dadurch gewinnen, daß man die was. Legg. der trüben Gelatinen mit *Älsalkalien* oder *Ammoniak* oder wasserlöslichem *organischen Basen*, wie *Äthylamin* oder den *Carbonaten der Alkalien* oder des *Ammoniaks* oder überhaupt den *Alkali- und Ammoniumsalsen schwacher Säuren*, z. B. der *Phosphorsäure*, versetzt. Beim Stehen in der Wärme setzt sich allmählich ein flockiger Nd. ab, während die Legg. klar werden. Durch Dekantieren oder Filtrieren werden die Legg. von den Ndd. getrennt; die beim Abkühlen erstarrten Gallerten werden mit W. oder stark verd. SS. und dann mit W. zur Entfernung der ll. Klärungsmittel, die bei der bisherigen Verwendung von Kalk als Klärmittel schwierig ist, gewaschen.

Kl. 23. Nr. 183187 vom 22/5. 1904. [12/4. 1907].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung neutraler Seifen*. An Stelle der bisher zur Herst. *neutraler Seifen* verwendeten nativen Eiweißkörper werden nun die durch Spaltung aus denselben gewonnenen *Albumosen* verwendet, welche das bei der Hydrolyse frei werdende Alkali schneller und vollständiger durch Überführung in *albumosensaures Alkali* neutralisieren als jene, so daß die damit hergestellte Seife auch bei der Hydrolyse neutral bleibt.

Kl. 26a. Nr. 177869 vom 14/3. 1906. [25/3. 1907].

M. Hempel, Westend-Berlin, *Verfahren zur Gasbereitung durch Destillation von Kohle in stehenden Retorten*. Zur besseren Ableitung der Destillationsgase aus stehenden Retorten hat man bereits in dieselben auf ihrer ganzen Länge mit Wandöffnungen versehene senkrechte Gasabzugsrohre aus feuerfestem Material zentrisch eingesetzt. Wegen der Brüchigkeit des Materials hat sich dieses Verf. nicht bewährt. — An Stelle dieser Rohre werden nun bei jeder neuen Beschickung in die Retorten aus dem zu destillierenden Material selbst bestehende, mit Wandöffnungen versehene, als *Gasabzugsrohre* dienende Hohlzylinder eingesetzt; dieselben werden durch Übereinandersetzen von nach Art von Kohlenbriketts gepreßten Zylinderstücken, die mit seitlichen Öffnungen versehen sein können, erhalten.

Kl. 26a. Nr. 183412 vom 14/5. 1905. [6/5. 1907].

Herbert Samuel Elworthy, St. Albans und Ernest Henry Williamson, London, *Verfahren zur Schaffung oder Erhöhung eines Methangehaltes in solchen Gasgemischen, welche Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthalten, durch Überleiten der Gase über metallisches Nickel*. Das bekannte Verf., den *Methangehalt* von Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen durch Überleiten über metallisches Nickel entsprechend den Gleichungen: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhöhen, bezw. einem solchen Gehalt in diesen Gasgemischen zu erzeugen, wird nun dadurch verbessert, daß der *Wasserstoff* in Überschuß angewendet wird, wodurch die Ausbeute an Methan wesentlich erhöht wird. Dabei kann ein Teil des Wasserstoffs durch *Methan* ersetzt werden.

Bibliographie.

- Bellido Carbayo, J. M.**, Nociones fundamentales de Quimica Organica. Salamanca 1906. 4. 540 pg. Mark 12.
- Calmette, A.**, Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout effectuées à l'Institut Pasteur de Lille. Volume II. Paris 1906. gr. in-8. 318 pg. avec 5 planches et 45 figures. Mark 8,50.
Vol. I. 1905. 199 pg. avec 2 planches et fig. Mark 5.
- Deschamps, J.**, Les Gazogènes. Nouveau tirage. Paris 1907. gr. in-8. 432 pg. avec 240 figures. Mark 12,50.
- Eger, E.**, Seifenindustrie. Hannover 1907. 8. 171 SS. mit 43 Figuren. Mark 2,40.
- Franzen, H.**, Gasanalytische Übungen. Hilfsbuch für das gasanalytische Praktikum. Leipzig 1907. 8. 112 SS. mit 31 Figuren. Leinenband. Mark 3,50.
- Freitag, J.**, Die Zündwaren-Fabrikation. 3. Auflage. Wien 1907. 8. mit 28 Fig. Mark 2,50.
- Gregorius, R.**, Erdwachs (Ceresin), Paraffin und Montanwachs, deren Darstellung und Verwendung. Wien 1907. 8. mit 32 Figuren. Mark 4.
- Heinz, R.**, Lehrbuch der Arzneimittellehre. Jena 1907. Lex. 8. VIII u. 426 SS. Mark 9.
- Hiestand, O.**, Historische Entwicklung unserer Kenntnisse über die Phosphatide. Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. Zürich 1906. 8. 215 SS. Mark 4.
- Higgins, S. H.**, Dyeing in Germany and America. Manchester 1907. 8. 112 pg. Mark 1,60.
- Jabs, A.**, Über Torfdestillation u. Torfverwertung. Berlin 1907. 8. 39 SS. Mark 1.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPF, herausgegeben von G. Bodländer. W. Kerp und J. Troeger. Für 1900. Heft 6. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 1169—1408. Mark 10.
- Jolles, A.**, Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte. Straßburg 1907. gr. 8. 71 SS. Mark 1,60.
- Jones, H. C.**, Hydrates in Aqueous Solutions. Evidence for the existence of Hydrates in solution, their approximate composition and certain spectroscopic investigations bearing upon the Hydrate-problem. Washington 1907. roy. 8. VIII and 264 pg. with 35 plates and figures. Mark 12.
- Kershaw, J. B. C.**, Die elektrochemische u. elektrometallurgische Industrie. Großbritannien. Ins Deutsche übertragen von M. Huth. Halle 1907. gr. 8 mit 87 Figuren. Mark 9.
- Kraemer, H.**, Textbook of Botany and Pharmacognosy. 2., revised and enlarged edition. Philadelphia 1907. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 22.
- Knuenen, J. P.**, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907. 8. X u. 241 SS. mit Figuren. Mark 6,50.
- Lach, B.**, Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle 1907. gr. 8. 91 SS. mit 30 Figuren. Mark 3,60.
- Ledebur, A.**, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 5., neubearbeitete Auflage. (3 Abteilungen.) Abteil. II: Das Roheisen und seine Darstellung. Leipzig 1907. gr. 8. 348 SS. mit Abbildungen. Mark 14.
Abteil. I. 1906. 412 SS. mit Abbildungen. Mark 12,40.

- Lenhartz, H.**, Mikroskopie und Chemie am Krankenbett. 5., umgearbeitete Auflage. Berlin 1907. 8. 405 SS. mit 4 Farbendrucktafeln u. 85 Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Lodge, O.**, Elektronen oder die Natur und die Eigenschaften der negativen Elektrizität. Aus dem Englischen übersetzt von G. Siebert. Leipzig 1907. 8. 213 SS. mit 24 Figuren. Mark 6.
- Luhmann, E.**, Die Fabrikation der moussierenden Getränke. 4., neubearbeitete Auflage. Wien 1907. 8. mit 60 Figuren. Mark 2.
- Marck, W.**, Das Österreichische Saccharometer und der Österreichische Bierwürze-Kontrollapparat. Wien 1907. Lex. 8. XVII u. 378 SS. mit Abbildungen. Mark 10.
- Meyer, T.**, Das Tangentialkammersystem für Schwefelsäurefabrikation. 2., neu bearbeitete Auflage. Halle 1907. 8. mit 9 Figuren. Mark 1,50.
- Mie, G.**, Moleküle, Atome, Weltäther. 2. Auflage. Leipzig 1907. 8. 146 SS. mit 27 Figuren. geb. Mark 1,25.
- Nernst, W.**, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. 5. Auflage. 2. Hälfte. Stuttgart 1907. gr. 8. S. XVI u. 431—784 mit 17 Figuren. Mark 8,60.
Das jetzt vollständige Werk, 800 SS. mit 49 Figuren Mark 18,60.
- Nernst, W.**, u. **Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 5. Auflage. München 1907. gr. 8. XII u. 370 SS. mit 69 Figuren. Mark 11; gebunden Mark 12,50.
- Nissensohn, H.**, Die Untersuchungsmethoden des Zinks, unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Stuttgart 1907. gr. 8. 140 SS. Mark 4.
- Orthey, M.**, Die Eisenhüttenchemie. Halle 1907. gr. 8. 268 SS. mit 36 Abbildungen. Mark 8.
- Ost, H.**, Lehrbuch der Chemischen Technologie. 6., vollständig neu bearbeitete Auflage. Hannover 1907. gr. 8. mit 10 Tafeln u. 279 Figuren. Mark 15.
- Pictet, E.**, Entwicklung der Theorien und Verfahrungsweisen bei der Herstellung der flüssigen Luft. Weimar 1907. 8. 137 SS. Mark 1,80.
- Piñerua Alvarez, E.**, Tratado elemental de Química y sus aplicaciones á la Medicina, Artes y Industrias. (3 tomos.) Tomo I. Madrid 1906. 4. 296 pg. Mark 28.
- Remsen, I.**, Chemical Experiments. Prepared to accompany the author's: „Introduction to the study of Chemistry“. 3. edition, revised by J. E. Gilpin. New-York 1906. 8. X and 160 pg. cloth. Mark 2,70.
- Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie.** Paris. gr. in-8. avec figures. — Tome I: Année 1907 (12 nos.). Mark 28.
- Rossmässler, F. A.**, Chemie der gesamten Ölindustrie. Wien 1907. 8. Mark 3.
- Rutherford, E.**, Radioaktive Umwandlungen. Übersetzt von M. Levin. Braunschweig 1907. 8. VIII u. 285 SS. mit 53 Figuren. Mark 8.
- Schmidt, F.**, Die Reinigung des Shakespearedenkmals in Weimar. Mit Hinweis auf die erste Hilfeleistung im Falle der Beschmutzung eines Denkmals. Weimar 1907. 8. 40 SS. Mark 1.
- Scholtz, M.**, Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selen, Zinn, Siliciums und Stickstoffs. Stuttgart 1907. gr. 8. 40 SS. mit 4 Figur. Mark 1,20.

Schluss der Redaktion: den 19. August 1907.

Namenregister.

- Aickeln, H. 813.
Akt.-Ges. für Anilin-
Fabrikation 859.
863, 869.
Alcock, F. H. 845.
Allison, A. 845.
Altaffer, F. 770.
Altaffer, L. B. 770.
Ammann, L. 825.
Andés, L. E. 825.
Andrews, L. W. 774.
Archbutt, L. 832.
Archibald, E. H. 787.
Arndt, K. 771.
Badische Anilin- und
Soda-Fabrik 862.
866, 867.
Baeyer, A. 813.
Bailey, J. R. 793.
Barbieri, N. A. 826.
Bement, A. 858.
Berndt, G. 770.
Bernhart, C. 819.
Bickel 831.
Bingham, E. C. 771.
Bjerrum, N. 777.
Bodroux, F. 804.
Bollenbach, H. 845.
Bose, E. 771. 781.
Bradbury, R. H. 771.
Brand, K. 796. 801.
Bridge, J. H. 774.
Browning, Ph. E. 849.
Brunet, L. 868.
Brunetti, Wl. 814.
Brunstein, A. 869.
Braylants, P. 847.
Buckney, F. 820.
Burchartz, H. 855.
Buschmann, A. 835.
836.
Caillon, H. A. 774.
Cambon, V. 854.
Campbell, W. 856.
Cassella, L. & Co. 865.
866.
Cervello, V. 791.
Chazel, A. 799.
Cloetta, M. 815.
Coffetti, G. 844.
Colomba, L. 836.
Croner, F. 834.
Damoiseau, P. 774.
Davies 769.
Defacqz, E. 783.
Delage, Y. 826.
Demolon, A. 834.
Doerinkel, F. 785.
Doerr, R. 829.
Dreaper, W. P. 858.
Dreyer, G. 821.
Ducelliez, F. 784.
Ekelöf, F. 828.
Elworthy, H. S. 870.
Falk, K. G. 778.
Farbenfabriken vorm.
Friedr. Bayer & Co.
863.
Farbwerke vorm. L.
Durand, Huguenin
& Co. 864.
Farbw. vorm. Meister
Lucius & Brüning
860. 862.
Fenton, H. J. H. 849.
Fetterolf, D. W. 854.
Fischer, A. 843.
Fleig, C. 826.
Foster, W. H. 846.
François, M. 844.
Fromm, E. 791. 792.
Funke, P. & Co. 838.
Gansser, E. 816.
Gaudechon, H. 780.
Girgensehn, O. 835.
836.
Glahn, W. 808.
Glassmann, B. 777.
Goerens, P. 857.
Gooch, F. A. 847.
Grimmer 832.
Grognot, L. 858.
Guertler, W. 786.
Gutchaud, M. 781.
Guillaume de Smet
830.
Gunn, A. 849.
Hardy, W. B. 821.
Harrison, E. F. 849.
Hanssen, O. 821.
Hansteen, B. 825.
Heath, F. H. 847.
Heßter, A. 822.
Hempel, M. 870.
Henry, L. 787.
Henseval 833.
Hérissou, M. 869.
Herzberg, W. 858.
Herzog, R. O. 828.
Hill, J. R. 798.
His 827.
Höller, H. 791. 792.
Hörth, F. 828.
Hoffmeister, C. 769.
Holland, Ph. 846.
Homer, A. 798. 814.
Horn, P. 870.
Horne, W. D. 850.
Hüfner, G. 816.
Huhs, E. 829.
Huwart, J. 833.
Ibele, J. 819.
Ingliis, J. K. H. 854.
Isaac, F. 811.
Ives, F. E. 838.
Jacobj, C. 827.
Jacobsen, A. 838.
Jänecke, E. 770.
Jaubert, G. F. 855.
Jones, H. O. 782. 813.
Jungfleisch, E. 810.
Justin-Mueller, E. 795.
Kalle & Co. 867.
Kayser, E. 834.
v. Kazay, E. 773.
Kehrman, F. 864.
Killiani, H. 815.
Kinder, H. 858.
Kirpal, A. 818.
Kleine, A. 770.
v. Kleriem, W. 835.
836.
von Knorre, W. 835.
Knox, L. 793.
Koenigs, W. 819.
Kraus, A. 830. 831.
Kühl, H. 826.
Kusnezow, P. 769.
Lancien, A. 784.
Landesen, G. 830.
La Wall, Ch. H. 853.
Lebeau, P. 774.
Léger, E. 816.
Leiser, H. 769.
Lerman, D. 867.
Leroux, H. 810.
Levy, L. A. 796.
Leye, A. 851.
von Linden, M. 827.
Lindet 825.
Loebe, R. 770.
Losanitsch, S. M. 804.
Lucius, R. 789.
Ludwig, A. 812.
Mo Adam jr., D. J.
775.
Mo Phail Smith, G.
779.
Mo Pherson, W. 852.
Maderia, G. 844.
Mansell, J. H. 858.
Marcumson, J. 788.
Marshall, J. 838. 852.
Massini, R. 828.
Mayer, O. 853.
Masé, P. 834.
Merck, E. 861.
Michel, Ch. 827.
Miers, H. A. 811.
Mitscherlich, E. A. 841.
Müller, E. 782.
Müntz, A. 835.
Noda, T. 772.
Nottin, P. 835.
Oesterle, O. A. 824.
Orndorff, W. R. 806.
Pacottet, P. 834.
Palmer, H. E. 849.
Pastrovich, P. 824.
Pavesi, V. 820.
Pellizzari, G. 801.
Perret, M. 827.
Pfeiffer, P. 778.
Pikos, P. 867.
Pitini, A. 791.
Proskauer, B. 834.
Purvis, J. E. 774.
Puxeddu, E. 811.
Quartaroli, A. 776.
Rabinowitsch, M. 829.
Raubitschek, H. 829.
Rawles, W. H. 839.
Ray, B. J. 806.
Recoura, A. 778.
Rolla, L. 803.
Rupp, E. 846.
Ruth, W. A. 852.
Ryan, L. A. 852.
Sachs, F. 814.
Schall, R. 816.
Scharbe, S. 770.
Scheel, K. 772.
Schmidt, J. 816.
Schorigin, P. 812.
Schüler, A. 806.
Schultze, F. 844.
Schwartz, R. B. D. 867.
Seligmann, E. 834.
842.
Siegfried, M. 870.
de 'Sigmond, A. 841.
de Smet, G. 839.
Société française la
Norgine 869.
Storz, L. 782.
Stümmer, R. 817.
Swinton, A. A. C. 772.
Szreter, I. 816.
Taboury, F. 804.
Tagliavini, A. 848.
Thatcher, R. W. 835.
Thoma, H. 789. 806.
Trillat, A. 833.
Trouton, F. T. 772.
Utz, F. 850. 851.
Van't Hoff, J. H. 837.
de Voldere, G. 839.
Wagner, B. 844.
Walter, H. 775. 776.
Webster, M. H. 854.
Wegscheider, R. 775.
776.
Weinland, R. F. 782.
Wells, R. C. 775.
Willcock, E. G. 821.
Williamson, E. H. 870.
Wilson, A. 858.
Wood, T. B. 782. 850.
Worden, E. C. 778.
Wülffing, C. 869.
Xylander 832.
Zelinsky, N. 796.
Zimmerchied, K. W.
838.
Zinke, Th. 808.
Zöller, H. 796.
Zulkowski, K. 856.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

21. August 1907.
- 12h. F. 20870. Bleisuperoxydanode für elektrolytische Zwecke. Dr. Paul Forchland, Berlin. 9/11. 1906.
- 12i. C. 14967. Schwefel, Verfahren zur Trennung von — von solchen enthaltenden Materialien durch Extraktiur; Zus. z. Ann. 14170. Rudolf Franke u. Dr. Emil Günther, Elselben. 19/8. 1906.
- 12o. C. 14860. Dichloräthylen, Verfahren zur Darstellung von — aus asymmetrischem Tetrachloräthan. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 81/7. 1906.
- 12o. M. 28465. Sulfosäuren, Verfahren zur Gewinnung aromatischer — und ihrer Alkalisalze aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Alkalisalzen zur Bindung der Säuren. Dr. Walther Miersch, Niederredlitz bei Dresden. 2/1. 1906.
- 12o. M. 30866. Sulfosäuren, Verfahren zur Gewinnung aromatischer — und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger Salzsäure aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der Säuren. Dr. Walther Miersch, Niederredlitz b. Dresden. 2/1. 1906.
- 12o. U. 2009. Phosphorsäureester, Verfahren zur Herstellung von — aus dem Diglycoliden von Fettsäuren oder Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphorpentoxyd. Ferdinand Ulser u. Jaroslav Batik, Wien. 16/7. 1906.
- 13q. C. 14522. Amylamin, Verfahren zur Her-

Klasse:

- stellung von —. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. 16/7. 1906.
- 12q. F. 22423. Metylenchlorid, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 136800. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19/10. 1906.
- 22a. F. 22070. Disazfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung roter —; Zus. z. Ann. F. 21683. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/7. 1906.
- 22b. F. 22481. Farbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner —; Zus. z. Pat. 158287. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 80/10. 1906.
- 22e. K. 38507. Blauer Farbstoff, Verfahren zur Darstellung eines —; Zus. z. Pat. 132260. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 20/12. 1906.
- 30h. E. 18868. Seifen, Verfahren zur Herstellung leicht resorbierbarer — mit Seifen zersetzenden Arzelmitteln; Zus. z. Pat. 164548. Dr. Rudolf Reilb, Charlottenburg. 7/11. 1903.
- 39b. B. 21414. Vulkanisierung, Verfahren zur — von Ölen, Teeren und Gemengen derselben mit Harzen und ähnlichen Stoffen. Nicolaus Reif, Wilhelm Spielter und Dr. Doerbecker & Prüt, Hannover. 21/7. 1906.
421. D. 16998. Kryoskop. Dr. M. C. Dekhuysen, Utrecht. 20/4. 1906.
421. Sch. 25735. Gasuntersuchungsapparat. Emil Schatz, Oberursel b. Frankfurt a. M. 30/6. 1906.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

Sämtliche Rohmaterialien für die chemische und chemisch-technische Industrie.

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester und flüssiger Form. [169]

Chem. Apparate für Laboratorien mit Gas geheizten Dampferzeuger, Trockenschränke mit beliebiger Anzahl Abteilungen von Kupfer, eigener ganz hervorragender Konstruktion und Ausführung, Thermostaten, Autoclaven, Prof. Dr. Soxhletischer Dampftöpfe, Wasserbadtrockenschränke etc. **Mech. Arbeiten** aller Art. — Referenzen an den meisten deutschen Hochschullaboratorien.

Russler & Wimmer (G. Esser & A. Wolfmüller Nachflg.),

(207)

Fabrik chem.-pharm. und techn. Apparate,

Gegr. 1826.

München, Schwindstr. 11.

Gegr. 1926.

Grossherzog. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschliesslich Elektrochemie und Pharmazie. Beginn der Vorlesungen d. Wintersemesters am 22. Oktober 1907. Aufnahmen v. 15. Oktober an. Programme gegen Einsendung von 50 Pf. in Briefmarken. Das Rektorat. [208]

**Braunstein bis 95 %
Flussspat, Witherit**

und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

**Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [184]**

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LÜTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Browne (A. W.) u. Brown (M. J.), Transportabler Gasentwickler 873. — App. zur Entwicklung von Gas unter konstantem Druck in weiten Druckgrenzen 874.
Dewey (A. H.), App. für NH_3 -freies W. 875.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Richards (Th. W.), Unterss. über die Atomgewichte 875.
Pauli (W.), Hitzekoagulation von Säure-eiweiß 876.
Lutz (C. W.), Elektrizitätserregung durch Reibung von W. an Paraffin 876.
Hantzsch (A.), Ionen- und chromophore Indicatorentheorie 876.
Innes (P. D.), Geschwindigkeit der Kathodenteilenchen, die von verschiedenen Metallen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegeben werden; ihre Bedeutung für die Theorie der Atomzersetzung 877.
Hemsalech (G. A.) u. de Watteville (C.), Herstellung der Flammenspektren von metallischen Körpern 878.

Le Bas (G.), Beziehung zwischen Wertigkeit und Verbrennungswärmen 878.
Stroman (A.), Farbenzerstreuung 878.

Anorganische Chemie.

Coehn (A.) und Becker (H.), Einw. des Lichtes auf die B. der H_2SO_4 878.
Messerschmitt (J.), Emissionsspektren des Se 879.
Hinrichs (G. D.), Atomgewicht des Cl 880.
Urbain (G.) und Seal (C.), Kathodische Phosphoreszenz von komplexen Systemen. Paralyisierende Wrkg. einiger Erreger aus der Gruppe der seltenen Erden etc. 880.
Bourion (F.), Einw. von Cl u. Chlorschwefel auf Oxyde 880.
Weinland (R. F.) und Schumann (Th.), Monochlorochromsulfat 881.
Moody (G. T.), Rosten von Fe 881.
Dunstan (W. R.), Rosten von Fe 881.
Isaac (E.) und Tammann (G.), Verhalten von Fe zu Pb, Bi, Tl u. Cd 882. — Legierungen des Fe mit Pt 882.

Aloy (J.) u. Auber, Darst. der Uranosalze 883.
 Guinechant, Silbernitrat. Calorimetrie bei hoher Temperatur 883.
 Mazzucchelli (A.), Derivat des Molybdänperryoxyds 883
 v. Wartenberg (H.), F. des reinen Wo 884.
 Beilby (G. T.), Harter und weicher Zustand in duktilen Metallen 884.
 v. Vegesack (A.), Ternäre Legierungen von Pb, Mg und Sn 885.
 Williams (R. S.), Legierungen des Sb mit Mn, Cr, Si und Sn; des Bi mit Cr u. Si und des Mn mit Sn und Pb 886.

Organische Chemie.

Sand (J.) u. Breest (F.), Chemische Statik und Kinetik der Quecksilberäthylenverb. 888.
 Henry (L.), Synthese des sekundären Isoamylalkohols 889.
 Delacoe (M.), Tetramethyläthylenoxyd 889.
 Ponzio (G.), Chlormethylnitrosäure 890.
 Ponzio (G.) u. Charrier (G.), Brommethylnitrosäure 890.
 Delépine (M.), Äthylidenimin und Hexäthylidentetramin 891.
 Rosenthaler (L.) u. Reis (R.), Einw. von Magnesiumhydroxyd auf Chloralhydrat 891.
 Arbusow (A. E.), Darst. von Ketonacetalen 891.
 Maire (M.) u. Blaise (E. E.), Darst. ungesättigter α, β -acyclischer Ketone mit Hilfe der gemischten Organometallderivate des Zinks 891.
 Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Direkte Hydrierung der Säureanhydride der Methanreihe 892.
 Reitter (H.) u. Weindel (A.), Darst. von Orthosäureestern 893.
 Jungfleisch (E.) u. Godchot (M.), Diglykolsäure und ihre Homologen 893.
 Paolini (V.), Oxalhydroxamsäure 894.
 Tutin (F.), Rk. zwischen Methylchlorid u. Natriummalonester 894.
 Locquin (R.), Spaltung der α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure in ihre beiden optischen Antipoden 895. — Optisch-aktive α -Amino- β -methyläthylpropionsäuren und Derivate. Identifizierung mit dem Isoleucin von F. Ehrlich 896.
 Masson (O.), Wrkg. von H_2O_2 auf KCN 896.
 Blanc (G.), Einw. einiger γ - und δ -Bromester auf die Cyanessig-, Malon- und Methylmalonsäureester. Bldg. von Cyclopropan-carbonsäuren 897.
 Hewitt (J. Th.) u. Walker (N.), Dibromaminoazobenzol 897.
 Ehrlich (P.) u. Berthelm (A.), p-Aminophenylarsinsäure 898.
 Smiles (S.) u. Bain (A. W.), Phenol-p-sulfoxyd 898.
 Ponzio (G.) u. Charrier (G.), Einw. von Silbernitrat auf die Chlorisonitrosoketone 899.

Neubauer (O.) u. Flatow (L.), Synthesen von Alkaptonsäuren 900.
 Tafel (J.) u. Hahl (H.), Reduktion des Benzylacetessigesters 902.
 Tafel (J.), Zwischenprodd. bei chem. Rk. 902.
 Stobbe (H.), Naßum (F.), von Vigier (V.) und Keding (W.), Prod. der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropionsäure 902.
 Stobbe (H.), Keding (W.) u. Gollücke (F.), Bordeauxrote Chrysokeoncarbonsäure und ihre gelben Derivate 905.
 Semmler (F. W.), Sesquiterpene im Sandelholzöl 906.
 Barbier (Ph.), Cycloolemonylidenpropenal 907.
 Lapworth (A.), B. und Zers. von Oximen in Ggw. von Mineralsäuren 907.
 Bird (F. C. J.), Wacholderöl 908.
 Umney (J. C.) und Bennett (C. T.), Wacholderöl 908.
 Schindelmeyer (J.), d-Phellandren im Öle der Abies sibirica 908.
 Kremers (E.), Rabak (F.) u. Sievers (A.), Phytochemische Notizen 909.
 Wacker (L.), Alkalisalze der Rhodamine 909.
 Perman (E. Ph.) u. Davies (J. H.), Mol.-Gew. des β -Naphthols 910.
 von Firth (O.) und Scholl (E.), Nitrochitine 910.
 Brandel (I. W.), Pflanzenfarbstoffe 910.
 Willstätter (R.) u. Hocheder (F.), Einw. von SS. u. Alkalien auf Chlorophyll 910.
 Tswett (M.), Phylloxanthin, Phyllocyanin und die Chlorophyllane 915.
 Marchlewski (L.), Chlorophyll 916.
 Power (F. B.) u. Tutin (F.), Chem. Untern. von Eriodictyon 916.
 Baker (F.) u. Baly (E. Ch. C.), Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chem. Konstitution; Pyridin und Derivate 917.
 Barthe (L.), Bromderivate des Pyridins 917.
 Rabe (P.), Umwandlung des Narkotins in Normarkein 918.
 Knorr (L.) u. Hörlein (H.), Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes im Kodein; Konstitution der Morphinumalkaloide 919.
 Knorr (L.) u. Roth (P.), Einw. von Oxalsäure auf Kodein 921.
 Barger (G.) u. Dale (H. H.), Ergotoxin u. andere Bestandteile des Mutterkorns 922.
 Levene (P. A.) u. Mandel (J. A.), Spaltprodukte des Milz-Nucleoproteids 923.
 von Fürth (O.) u. Jerusalem (E.), Chemische Stellung der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure) 923.

Physiologische Chemie.

Magnus (W.) u. Friedenthal (H.), Art-spezifität der Pflanzenselle 923.
 Kržizan (R.), Himbeerkernöl 923.
 Meyer (V. J.), Baumwollsaamenöl 924.
 Naylor (W. A. H.) u. Chappel (E. J.), Cucumis trigonus und Colocynthis 924.
 Garnett (H.) u. Grier (J.), Scharf schmeckender Bestandteil des Ingwers 924.

Power (F. B.) und Salway (A. H.), Frucht von *Brucea antidysenterica* 925.
 Salway (A. H.) und Thomas (W.), Rinden von *Brucea antidysenterica* und *Brucea sumatrana* 925.
 Kinzel (W.), Einfluß des Lichtes auf die Keimung. Lichtharte Samen 926.
 Ruhland (W.), Physiologie der Gummibildung bei den Amygdaleen 926.
 Benecke (W.), Giftwirkung verschiedener Salze auf *Spirogyra* und ihre Entgiftung durch Calciumsalze 926.
 v. Fenyvessy, Hämatolytische Wirkung der Gallensäuren und ihrer Salze 926.
 Faubel (O.), Menschlicher Bauchspeichel und das Fermentgesetz des Trypsins 927.
 Rosenheim (O.), Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit 927.
 Fuld (E.) und Wohlgemuth (J.), Ausfällung des reinen Caseins aus der Frauenmilch; labhemmende Wirkung der Frauenmilch 927.
 von Fürth (O.) u. Jerusalem (E.), Melanotische Pigmente und fermentative Melaninbildung 928.
 Gonnermann (M.), Spaltung der wirksamen Bestandteile der *Rhizoma Filicis maris* durch animalische Enzyme 928.
 Heilner (E.), Wirkung großer Mengen artfremden Bluteserums im Tierkörper 929.
 Forli (V.), Wirkung des Strychnins auf die Nervenfasern des Sympathicus 929.
 Cathoart (E. P.), Stoffwechsel während des Hungers 929.
 De Filippi (F.), Kohlehydratstoffwechsel bei den mit der Eckstein Fistel nach Pawlowscher Methode operierten Hunden 929.
 Österberg (E.) u. Wolf (Ch. G. L.), Eiweißstoffwechsel bei niedriger Stickstoffnahrung 929.
 Kellner (O.), Nährwirkung des Asparagins 930.
 Japelli (G.) und d'Errico (G.), Physikochem. Eigenschaften der postmortalen Lymph 930.
 Weinland (E.) und Riehl (M.), Verhalten des Glykogens beim heterothermen Tier 930.
 Meyer (O. B.), Versuche mit Cocain-Adrenalin und Andolin an überlebenden Blutgefäßen 931.
 Michaelis (L.) und Maass (Th. A.), Ausscheidungskurve der Borsäure 931.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kühl (H.), Zählung der Bakterien 931.
 Kürsteiner (J.), Anaerobe Bakterien 931.
 Issatschenko (B.), Bakterienlicht 932.
 Koestler (G.), Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Gärfähigkeit typischer Milchsäurebakterien 932.
 Huß (H.), Aromabildende Bakterien 933.
 Weigmann (H.), Gruber (Th.) u. Huß (H.), Armenisches Masou 933.
 Löhnis (F.) u. Pillai (N. K.), N-fixierende Bakterien 934.
 Schardinger (F.), *Bacillus macerans* 934.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Novotný (J.), Trinkwasserdesinfektion mit Peroxyden 934.
 Sato (Y.), Schleimbildung in Milch 935.
 Marcos (L.) u. Huyge (C.), Konservierung der Milch bis zum Abrahmen 935.
 Bertrand (G.) und Mutermilch (W.), Färbung des Schwarzbrottes 935.

Agrikulturchemie.

Ebaugh (W. C.), Schädigende Bestandteile des Schmelzhüttenrauchs 936.
 Harkins (W. D.) u. Swain (R. E.), Schmelzhüttenrauch 936.
 Haywood (J. K.), Schädigung der Vegetation und des Tierlebens durch Schmelzhüttenrauch 937.
 Müntz u. Lainé, Nitrifikation, Nitraterzeuger 937.
 Roche (R.), Sabak 937.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fersmann (A.), Stolpenit 938.
 Cesáro (G.), Mineralien 938. — Zwölfsseitige Prismen am Calcit 938.
 Cornu (F.), Tschermigit 938. — Pleochroismus an thermalem Baryt 938.
 Hauser (O.), Yttria-Niob-Mineral 939.
 Cornu (F.), Goldführender Sand 939.
 Sachs (A.), Tschermigitvorkommen. Optische Verhältnisse der Alaune 939.
 Pleyer (H.) u. Wagner (B.), Quellenfunde im Inneren eines Bergwerkes 939.
 Strutt (R. J.), Ursprung der Gase in Mineralwässern 940.

Analytische Chemie.

Evans (J. A.), Transportables Photometer 940.
 Bernatein (A.), Milcheolorimeter 940.
 Brown (H. T.), Diastasebest. unter sterilen Bedingungen 940.
 Brauner (B.) und Kusma (B.), Trennung des Te von den Schwermetallen und B. der Kupfersäure 941.
 Marie (C.) und Lucas (A.), Best. der phosphorigen S. 941.
 Kohn (S.), Analyse des Kieselfluornatriums 942.
 Hawley (L. F.), Best. des Thalliums 942.
 Arndt (K.) und Willner (K.), Anodische Störungen bei der Salzsäureflußelektrolyse 944.
 Appellius (W.) u. Schall (R.), Basicitätsbest. in Chrombrühen und Chromextrakten 944.
 Philips (M.), Best. von Cr in Chromstahl 945.
 Snowden (R. C.), Elektrolytische Fällung des Zn 945.
 Rosenthaler (L.), Vanillin-HCl als Reagens auf Eiweiß und Tryptophan 946.
 Pellet (L.) u. Métillon (P.), Alkoholische Digestion in der Kälte und die Ausfällung der Pektinstoffe der Rübe 946.
 Buchner (G.), Bienenwachs 946.
 Berg (R.), Bienenwachs 946.

Carobbio (A.), Identifizierung des Fuchsin 946.
 Spiro (K.), Ammoniak- und Harnstoffbest. im Harn 947.
 Victorow (C.), Zeitdauer der Gärung beim Nachweis des Traubenzuckers im Harn 947.
 Hoppenstedt (A. W.), Best. von Gerbstoff 947.
 Lunge (G.) u. Berl (E.), Unters. v. Misch- und Abfallsäuren 948.

Technische Chemie.

Diehl (A. F.), Anfeuchte- und Mischapparat für Gerbmateriale 948.
 Mayer (M.) und Kleiner (E. G.), Wasserreinigung 948.
 Weigelt u. Mehner, Abwasserfrage in der Kallindustrie 950.
 Beck (P.), Weiße Mineralfarben u. Bleiweißersatzmittel 950.
 Guillet (L.), Tantalstahl 950.
 Steiner (O.), Elektrolytische Raffination des Zinnes 951.
 Weisberg (J.), Zunahme der Alkalität in saturierten Säften 951.
 Pellet (H.), Ultramarin. Blauer Zucker 951.
 — Einflußlosigkeit von Änderungen in der Auslaugung auf die Reinheit der Diffusionsäfte 951.
 Wiebold (A.), Hefextrakte 951.
 Frings, Ausbeuteberechnung bei der Essigfabrikation 952.
 Bens (G.), Ausbeutebest. bei der Essigfabrikation 952.
 Effront (J.), Nutzbarmachung des N der Brennerischlempen 952.
 Erban (F.) und Mebus (A.), Herst. von Türkschrotölen und Seifenpräparaten für Färbereizwecke 953.
 Ulzer (F.) u. Pastrovich (P.), Fette und Naphthaprodukte 953.
 Lüders (R.), Chemisch-pharmazeutische Industrie 953.
 Haller (R.), Bedeutung der Struktur der Baumwollfaser für die Bleicherei, Mercerisation und Färberei 953.

Planowsky (N.), Rolle des Anthrachinons beim Ätzen von α -Naphthylaminbordeaux mit Rongalit 954.
 Lehmann (H.), Kornlose Platte für Lippmann-Photographie 954.
 Richter (M. M.), Äther- und CS_2 -Explosionen 954.
 Thomas (J. C. A. S.), Zers. der nassen Schießbaumwolle 955.
 Kopecky (F. K.), Lederbereitung 955.

Patente.

Valentiner & Schwarz, Darst. arom. Fluorverb. aus Diazo- und Tetrazoverbb. 956*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Monojodbehenensäure 956*.
 Merck (E.), Darst. von 2-Alkyliminopyrimidinen 956*.
 Goldberg (I.), Darst. des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate 957*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Methylenditrylsalicylsäure 957*.
 Sorger (C.), Darst. von Salicylsäureglycerester 958*.
 Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. eines Kondensationsprod. aus Formaldehyd und Holsteer 958*.
 von der Forst (P.), Abscheidung von Cyan, Blausäure, Cyan- und Rhodanverb. aus Gasgemengen 958*.
 Ott (E.), Waschen von Gasen 959*.
 Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft u. Bueb (J.), Braunkohlengeneratortgas für die Fortleitung auf weitere Strecken und für Motorenbetrieb 959*.
 Feld (W.), Verfahren, Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen oder anderen Industriegasen mit Magnesiumsalzlösungen auszuwaschen 959*.
 Kumpfmiller (A.), Reinigung von Sulfabläuge 960*.
 Weinschenk (A.), Gerben von Häuten und Fellen 960*.

Namenregister.

Aloy, J. 883.	Benecke, W. 926.	Breest, F. 888.	Chemische Fabrik auf
Appellus, W. 944.	Bennett, C. T. 908.	Brown, H. T. 940.	Aktien (vorm. E.
Arbusow, A. E. 891.	Benz, G. 952.	Brown, M. J. 873.	Schering) 958.
Arndt, K. 944.	Berg, R. 946.	874.	Coehn, A. 878.
Auber 883.	Berl, E. 948.	Browne, A. W. 873.	Cornu, F. 938. 939.
Bain, A. W. 898.	Bernstein, A. 940.	874.	Dale, H. H. 922.
Baker, F. 917.	Berthelm, A. 898.	Buchner, G. 946.	Davies, J. H. 910.
Baly, E. Ch. C. 917.	Bertrand, G. 935.	Bueb, J. 959.	De Filippi, F. 929.
Barbier, Ph. 907.	Bird, F. C. J. 908.	Carobbio, A. 946.	Delacro, M. 889.
Barger, G. 922.	Blaise, E. E. 891.	Cathcart, E. P. 929.	Delépine, M. 891.
Barthe, L. 917.	Blanc, G. 897.	Cesàro, G. 938.	Deutsche Kontinental-
Beck, P. 950.	Bourion, F. 880.	Chappel, E. J. 924.	Gas-Ges. 959.
Becker, H. 878.	Brandel, I. W. 910.	Charrier, G. 890. 899.	Dewey, A. H. 875.
Beilby, G. T. 884.	Brauner, B. 941.		Diehl, A. F. 948.

- Dunstan, W. R. 881.
 Ebaugh, W. C. 936.
 Efront, J. 952.
 Ehrlich, P. 898.
 Erban, F. 953.
 d'Errico, G. 930.
 Evans, J. A. 940.
 Farbenfabriken vorm.
 Friedr. Bayer & Co.
 956. 957.
 Faubel, O. 927.
 Feld, W. 959.
 v. Fenyvessy, B. 926.
 Fersmann, A. 938.
 Flatow, L. 900.
 Forli, V. 929.
 von der Forst, P. 958.
 Friedenthal, H. 923.
 Frings 952.
 von Fürth, O. 910.
 923. 928.
 Fuld, E. 927.
 Garnett, H. 924.
 Godehot, M. 893.
 Goldberg, I. 957.
 Gollücke, F. 905.
 Gonnermann, M. 928.
 Grier, J. 924.
 Gruber, Th. 933.
 Guillet, L. 950.
 Guinchant 883.
 Hahl, H. 902.
 Haller, R. 953.
 Hantsoch, A. 876.
 Harkins, W. D. 936.
 Hauser, O. 939.
 Hawley, L. F. 942.
 Haywood, J. K. 937.
 Heilner, E. 929.
 Hemsalech, G. A. 878.
 Henry, L. 889.
 Hewitt, J. Th. 897.
 Hinrichs, G. D. 880.
 Hocheder, F. 910.
 Hörlein, H. 919.
 Hoppenstedt, A. W.
 947.
 Huß, H. 938.
 Huyge, C. 935.
 Innes, P. D. 877.
 Isaac, E. 882.
 Isatschenko, B. 932.
 Japelli, G. 930.
 Jerusalem, E. 923.
 928.
 Jungfleisch, E. 893.
 Keding, W. 902. 905.
 Kellner, O. 930.
 Kinzel, W. 926.
 Kleiner, E. G. 949.
 Knorr, L. 919. 921.
 Kosterler, G. 932.
 Kohn, S. 942.
 Kopecky, F. K. 955.
 Kremers, E. 909.
 Kržizan, R. 923.
 Kühl, H. 931.
 Kürsteiner, J. 931.
 Kumpfmiller, A. 960.
 Kusma, B. 941.
 Lainé 937.
 Lapworth, A. 907.
 Le Bas, G. 878.
 Lehmann, H. 954.
 Levene, P. A. 923.
 Locquin, R. 895. 896.
 Löhnis, F. 934.
 Lucas, A. 941.
 Lüders, R. 953.
 Lunge, G. 948.
 Lutz, C. W. 876.
 Maass, Th. A. 931.
 Magnus, W. 923.
 Mailhe, A. 892.
 Maire, M. 891.
 Mandel, J. A. 923.
 Marcas, L. 935.
 Marchlewski, L. 916.
 Marie, C. 941.
 Masson, O. 896.
 Mayer, M. 948.
 Mazzucchelli, A. 883.
 Mebus, A. 953.
 Mehner 950.
 Merck, E. 956.
 Messerschmitt, J. 879.
 Métilion, P. 946.
 Meyer, O. B. 981.
 Meyer, V. J. 924.
 Michaelis, L. 931.
 Moody, G. T. 881.
 Müntz 937.
 Mutermilch, W. 935.
 Naüm, P. 902.
 Naylor, W. A. H. 924.
 Neubauer, O. 900.
 Novotny, J. 984.
 Österberg, E. 929.
 Ott, E. 959.
 Paolini, V. 894.
 Pastrovich, P. 953.
 Paull, W. 876.
 Pellet, L. 940. 951.
 Perman, E. Ph. 910.
 Phillips, M. 945.
 Pillai, N. K. 934.
 Planowsky, N. 954.
 Pleyer, H. 939.
 Ponsio, G. 890. 899.
 Power, F. B. 916. 925.
 Rabak, F. 909.
 Rabe, P. 918.
 Reis, R. 891.
 Reitter, H. 893.
 Richards, Th. W. 875.
 Richter, M. M. 954.
 Riehl, M. 930.
 Roche, R. 937.
 Rosenheim, O. 927.
 Rosenthaler, L. 891.
 946.
 Roth, P. 921.
 Ruhland, W. 926.
 Sabatier, P. 892.
 Sachs, A. 939.
 Salway, A. A. 925.
 Salway, A. H. 925.
 Sand, J. 888.
 Sato, Y. 935.
 Schall, R. 944.
 Schardinger, F. 934.
 Schindelmeyer, J. 908.
 Scholl, E. 910.
 Schumann, Th. 881.
 Seal, C. 880.
 Semmler, F. W. 906.
 Sievers, A. 909.
 Smiles, S. 898.
 Snowdon, R. C. 945.
 Sorger, C. 958.
 Spiro, K. 947.
 Steiner, O. 951.
 Stobbe, H. 902. 905.
 Stroman, A. 878.
 Strutt, R. J. 940.
 Swain, R. E. 936.
 Tafel, J. 902.
 Tammann, G. 882.
 Thomas, J. C. A. S.
 955.
 Thomas, W. 924.
 Tawett, M. 915.
 Tutin, F. 894. 916.
 Ulzer, F. 953.
 Unney, J. C. 908.
 Urbain, G. 880.
 Valentiner & Schwarz
 956.
 v. Vegesack, A. 885.
 Victorow, C. 947.
 von Vigier, V. 902.
 Wacker, L. 909.
 Wagner, B. 939.
 Walker, N. 897.
 v. Wartenberg, H. 884.
 de Watteville, C. 878.
 Weigelt 950.
 Weigmann, H. 933.
 Weindel, A. 893.
 Weinland, R. F. 881.
 930.
 Weinschenk, A. 960.
 Weissberg, J. 951.
 Wiebold, A. 951.
 Williams, R. S. 886.
 Willner, K. 944.
 Willstätter, R. 910.
 Wohlgemuth, J. 927.
 Wolf, Ch. G. L. 929.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

26. August 1907.
 6b. P. 19040 u. P. 19949. Spiritus, Apparat zum
 Rektifizieren und Dephlegmieren von — und
 anderen Flüssigkeiten. Johann Ponomarew,
 Gromy, Rußl. und Dr. Heinrich Kreutzer, St.
 Petersburg. 18/10. 1906 u. 7/2. 1907.
 8n. F. 22808. Schwefelfarbstoffe, Verfahren zur
 Herstellung von —, welche beim alkalischen
 Druck mit Sulfoxylaten bzw. mit Hydrosulfiten
 die Kupferwalze nicht schwärzen. Farbwerke
 vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.
 7/1. 1907.

Klasse:

- 12i. E. 12098. Ozonapparat. Dr. Georg Eriwein.
 Berlin. 17/11. 1906.
 12k. T. 11818. Schwefelsaures Ammoniak, Sättigungs-
 apparat für die Herstellung von —. B. Thiel,
 Bremen. 28/1. 1907.
 12l. H. 37568. Natriumdicarbonat, Verfahren zur
 Darstellung von — aus Borax. Bernhard Haas,
 Leipzig. 3/4. 1906.
 12l. Sch. 24687. Kali- und Natronhydrat, Verfahren
 der Herstellung von — aus jüngeren Eruptiv-
 gesteinen. Ferd. Schöcke, Köln. 16/11. 1905.

Klasse:

- 22 a. C. 15427. Baumwollfarbstoffe, Verfahren zur Darstellung blauer —; Zus. z. Anm. C. 15083. Chemische Fabrik Griseheim-Elektron, Frankfurt a. M. 28/2. 1907.
 22 f. St. 11598. Lithopon. Licht- und luftbeständiges —. Dr. R. Steinau, Nürnberg. 17/9. 1906.
 29. August 1907.
 12 p. G. 28148. Indoxyl, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Derivaten. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. 2/8. 1906.
 12 q. A. 14080. p-Amino-p'-oxydiphenylamin, Verfahren zur Darstellung von —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/1. 1907.
 22 e. K. 38574. Roter Farbstoff, Verfahren zur Dar-

Klasse:

- stellung eines —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Bielefeld a. Rh. 2/1. 1907.
 89 b. St. 9969. Roh-Kautschuk, Verfahren zum Extrahieren von —. Rheinische Gummiwerke Société Anonyme, Antwerpen. 21/12. 1906.
 2. September 1907.
 89 b. K. 82171. Kautschukabfälle, Verfahren zur Aufarbeitung von —. William Adolph Könnemann, Chicago. 1/6. 1906.
 55 c. F. 22983. Papier, Verfahren zum Färben von — in der Masse mit Schwefelfarbstoffen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30/1. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
 (Fernsprecher Amt VI 2819)
 und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 8 M 60 P. ←

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele)
 und 6 Facsimileblättern. 1893.

= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 11.

11. September.

Apparate.

A. W. Browne u. M. J. Brown, *Ein neuer transportabler Gasentwickler*. Der in Fig. 26 abgebildete Gasentwickler ist eine Modifikation des von BROWNE und MEHLING (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 838; C. 1906. II. 738) beschriebenen größeren App. Er besteht aus einem tubulierten Glaszylinder *AB*, in dessen Einschnürung das Glasgefäß *C* eingeschliffen ist, und auf den oben die mit Flanschen versehene Flasche *D* lose aufgesetzt wird. Der untere Teil *A* wird mit der festen Substanz (CaCO_3 , Zn, FeS) entweder durch den Tubus oder, wenn die Stücke sehr groß sind, von oben aus gefüllt. Das Einsatzgefäß *C* ist mit zwei einfach durchbohrten Kautschukstopfen versehen. Durch den oberen Stopfen führt ein Glasrohr *m* von 6 mm innerem Durchmesser, durch den unteren ein kürzeres Rohr *p*, das oben bis auf ca. 1,5 mm Durchmesser verengert und unten abgeschrägt ist. Bevor *C* eingesetzt wird, werden die Schliffflächen mit einem Gemisch aus 2 Teilen Hartparaffin und 10 Tln. Vaseline vollkommen eingefettet u. dann ohne zu großen Druck, aber doch so fest eingesetzt, daß das Einsatzgefäß bei plötzlicher Drucksteigerung nicht herausgeschleudert wird. Während die Hähne *q* u. *r* geschlossen sind, wird in *B* bis zur Höhe *a* S. eingegossen und die mit S. gefüllte Flasche *D* aufgesetzt. Wird dann der Hahn *q* geöffnet, so fließt S. durch *m* in *C* hinein und durch *p* nach *A*, wo sie mit der festen Substanz in Rk. tritt. Solange *q* geöffnet bleibt, tropft die S. in Intervallen auf die feste Substanz, doch kann das Niveau der S. in *B* nicht unter *a* fallen, da die verbrauchte S. automatisch aus *D* nachfließt. *D* ist mit einem Kautschukstopfen versehen, durch den ein Stück schwach gebogenes Glasrohr *k* geführt ist. Durch dieses Glasrohr soll einerseits das Ausfließen der S. während des Aufsetzens verlangsamt u. andererseits verhindert werden, daß bei anormalem Gasverbrauch Gasblasen aus *C* durch *m* nach *D* gelangen können. Soll der App. mit frischer, fester Substanz beschickt werden, so nimmt man die Flasche *D* ab, verschließt die Öffnung von *m* mit einem langen, mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogenen Glasstab, damit keine S. in *A* eintropfen kann, u. entfernt den Stopfen mit dem Hahn *q*. Wird *q* geschlossen, nachdem der App. einige Zeitlang im Gange war, so wird die S. durch das überschüssige Gas aus *C* durch *m* nach *B* gedrängt, und das Niveau der S. in *B* steigt etwas über *a*, während es in *C* unter *b* fällt. Ist die S. in *C* vollkommen verdrängt, so entweichen weitere Mengen sich entwickelnden Gases an den lose aufgesetzten Flanschen von *D*. Der nach dem Schließen von *q* sich entwickelnde Gasüberschuß ist am kleinsten, wenn die Öffnung von *p* möglichst klein ist, wenn die S. auf die feste Substanz möglichst sicher einwirkt, und das Gas in gleichmäßiger, gewisse Grenzen nicht übersteigender Geschwindigkeit entnommen wird. Ist die Öffnung von *p* kleiner als 1 mm im Durchmesser, so wird der Säureschuß durch die Capillarattraktion zu stark behindert. Die in *A* sich ansammelnde verbrauchte S. kann durch das Rohr *r* abgelassen werden. Soll aber der App. tagelang ohne Wartung im Gange bleiben, so benutzt man das seitlich abgebildete automatische

Ablaßventil. Dieses besteht aus dem gebogenen Rohr r' , das an jeder Stelle vom App. aus abwärts gerichtet sein muß und so tief als nötig in das im Rohr F befindliche Quecksilber eintaucht. Die verbrauchte $S.$ fließt automatisch durch das Seitenrohr s ab.

Der beschriebene Gasentwickler besitzt folgende Vorzüge: 1. Er liefert einen mäßig schnellen Gasstrom bei im wesentlichen konstantem Druck. — 2. Die verbrauchte $S.$ kann automatisch entfernt werden. — 3. Er kann, ohne daß die Gasentw. unterbrochen wird, mit frischer $S.$, und 4. ohne daß die $S.$ in B , C und D entfernt wird, mit neuer fester Substanz beschickt werden. — 5. Weder die Oberfläche der $S.$, noch die der verbrauchten $Leg.$ kommt direkt mit der Luft in Berührung, so daß sich keine Dämpfe entwickeln. — 6. Die $S.$ kann durch die Entw. von überschüssigem Gas nicht aus dem App. geschleudert werden. — 7. Der App. besitzt im Verhältnis zur Grundfläche ein außergewöhnlich großes Fassungsvermögen sowohl für $S.$, als auch für feste Substanz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 859 bis 864. Juni. [März]; Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 426—30. 15/8. Ithaca. Chem. Lab. d. CORNELL Univ.)

ALEXANDER.

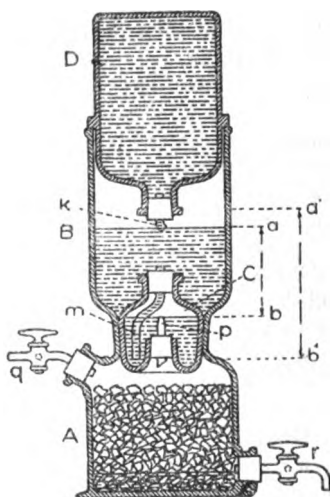


Fig. 26.

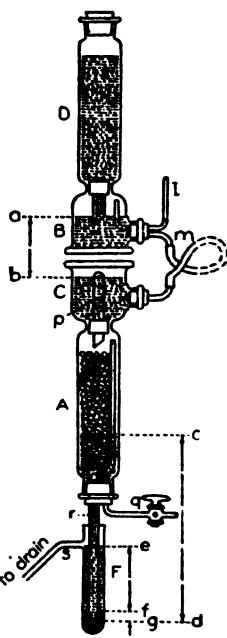


Fig. 27.

A. W. Browne und M. J. Brown, *Apparat zur Entwicklung von Gas unter konstantem Druck, der innerhalb weiter Druckgrenzen anwendbar ist.* Der in Fig. 27 abgebildete App. entspricht im Prinzip dem im vorst. Ref. beschriebenen Gasentwickler. Er wird von den Vff. für die Entw. von Gas unter nahezu konstantem Druck zwischen 5—270 mm Hg verwendet. Im wesentlichen besteht er aus 2 FRESNIUSschen CaCl_2 -Türmen, deren Böden gegeneinander gerichtet sind. Durch Heben des Turmes BD wird der gewünschte Druck erzielt, der in jedem Falle nahezu konstant ist, weil die $S.$ in B nicht unter das Niveau a fallen kann, solange sich $S.$ in dem Reservoir D befindet. Wird der Hahn q geöffnet, so fließt $S.$ durch m nach C u. dann

durch p nach A , wo sie mit der festen Substanz in Rk. tritt. Wird q geschlossen, so wird die $S.$ aus C verdrängt, und weiter sich entwickelnde Gasmengen durchstreichen die $S.$ in B und entweichen durch das Rohr l . Wird der App. für die Entw. von Gas unter starkem Druck verwendet, so muß die Entw. einer größeren Menge überschüssigen Gases sorgfältig vermieden werden; weil leicht große Gasmengen durch C entweichen, wenn die $S.$ aus m verdrängt worden ist. Um dies zu verhindern, muß der Kautschukschlauch m am unteren Ende mit einer Klemmschraube verschlossen werden, bis der ganze App. vollkommen zusammengesetzt ist. Besonders wichtig ist, daß r tief genug in das in F befindliche Quecksilber eintaucht. Man läßt es deshalb am besten anfangs tiefer, als notwendig, eintauchen und zieht es, wenn der App. eine Zeit lang im Gange ist, vorsichtig so weit heraus, daß das Niveau c der verbrauchten Lsg. wenig über dem Kautschukstopfen steht. Der Hahn q muß allmählich geöffnet und allmählich geschlossen werden, wenn der App. eine Zeit lang einen schnellen Gasstrom geliefert hat. Die Öffnung in p darf nicht zu groß sein, der Durchmesser muß im allgemeinen ca. 1 mm betragen. Die $S.$ darf nicht stärker, als 6-n. sein. Meist ist es sicherer, besonders bei der Entw. von CO_2 , eine verdünntere $S.$ zu verwenden. Die verbrauchte Lsg. aus A fließt durch r nach F und wird automatisch durch den Seitenarm s entleert. Bei der Auswahl der $CaCl_2$ -Türme ist darauf zu achten, daß sich der Seitentubus bei einem Turm möglichst nahe am Boden, beim anderen näher an der Einschnürung befindet. Der innere Durchmesser der Einschnürung muß in allen Fällen kleiner sein, als der innere Durchmesser des Halses, damit die Kautschukstopfen und die Rohre eingeführt werden können. D , A u. F werden durch drei Klammern an einem gewöhnlichen Eisenstativ befestigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 864 bis 867. Juni. [März.] CORNELL Univ.)

ALEXANDER.

A. H. Dewey, *Ein Apparat für ammoniakfreies Wasser*. Der vom Vf. zur Darst. und Aufbewahrung von NH_3 -freiem $W.$ konstruierte App. besteht aus einer 6 l fassenden Flasche, die mittels Ringes und Stativs umgekehrt über einem 2 l-Kolben angeordnet und mit diesem durch ein Glasrohr verbunden ist, das eben durch den Stopfen des Kolbens und fast bis auf den Boden der Flasche führt. Ein zweites, ebensoweit reichendes Glasrohr verbindet mittels Bunsenventils die Flasche mit einem mit konz. H_2SO_4 beschickten Waschfläschchen, während ein drittes mit Hahn versehenes Rohr dicht unter dem Stopfen der Flasche endigt und die Entnahme von $W.$ aus ihr ermöglicht. In dem Kolben, der zum Zwecke des Nachfüllens mit einem bis auf den Boden reichenden Tropftrichter versehen ist, wird angesäuertes $W.$ (5 ccm konz. H_2SO_4 auf 1 l $W.$) zum Sieden gebracht, und die Dämpfe werden dann in der Flasche, wenn nötig unter Abkühlung von außen, verdichtet. (Pharmaceut. Review 25. 206—7. Juli. Washington. Pharmacie-Schule.)

HELLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore Williams Richards, *Neue Untersuchungen über die Atomgewichte*. (Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft.) Der Vortragende bespricht die Erwägungen, von denen ein Experimentator bei der Vornahme von Atomgewichtsbest. ausgehen muß, und erörtert die Ursachen, aus denen von den älteren Forschern und selbst von STAS nicht ein so hoher Grad von Genauigkeit erreicht werden konnte, wie bei den neueren, speziell an der HARVARD Universität ausgeführten Atomgewichtsbest. Als Beispiel für die Schwierigkeiten, die bei Atomgewichtsbest. überwunden werden müssen, erläutert der Vortragende eingehender die vor kurzem vom Vortragenden und seinem Mitarbeiter FORBES neu ausgeführte

Synthese des Silbernitrate (vgl. S. 672). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2767—79. 22/6. [1/6.*])

ALEXANDER.

Wolfgang Pauli, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. 6. Mitteilung. Die Hitze-koagulation von Säureeweiß*. Bei der Hitze-koagulation von Säureeweiß ist die Wrkg. zugesetzter Salze zum weitaus überwiegenden Teil von den Anionen derselben bestimmt. Diese koagulierende Salzwrg. ist eine direkte und beruht nicht auf einer Änderung des Wasserstoffionengehaltes. Ordnet man für geringe und mittlere Säure- und Salzkonzentrationen die Anionen steigend nach ihrer Beförderung der Hitzegerinnung, so resultiert die Reihe Chlorid, Bromid, Nitrat, Rhodanid, Sulfat, Oxalat, Acetat, Citrat. Die Ladung der Anionen ist nicht ausschlaggebend, da zwischen zwei- und dreiwertigen kein nennenswerter Unterschied besteht, und das einwertige Acetanion in unverhältnismäßiger Weise von den übrigen einfach geladenen Anionen absteht. Der geringfügige Einfluß der Kationen auf die Hitzegerinnung von Säureeweiß dokumentiert sich in einem eben merkbaren Abfall der Koagulationsbeförderung in der Reihe Li, Na, K, NH_4 . Die zweiwertigen Mg, Ca, Ba, Sr stehen dem NH_4 in ihrer Wirksamkeit sehr nahe. Die Gemeinschaft des Verhaltens von Säureeweiß bei niederer und hoher Temperatur prägt sich aus in der Wanderung zur Kathode und deren Umkehr in alkal. Medien. Weitere Merkmale sind das mächtige Überwiegen der Anionenwrg. bei der Ausflockung, die Irreversibilität des Gefällten bei Verdünnung, die Identität der Reihenfolge der Anionen nach ihrer Wirksamkeit bei entsprechendem Salzgehalt, das Bestehen einer direkten Salzwirkung und der stetige Übergang der Koagulationskurven von der Koagulation bei hoher bis zu der bei Zimmertemperatur. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 53—79. Juni. Wien. Biolog. Versuchsanstalt. Physik.-chem. Abteil.)

BRAHM.

C. W. Lutz, *Elektricitäts-erregung durch Reibung von Wasser an Paraffin*. Bei Reibung von W. an Paraffin wird das W. stets +, das Paraffin — elektrisch. Wesentlich dabei ist die Trennung der geladenen Körper nach der Reibung. So läßt sich zeigen, daß ein mit Metallgriff versehener Paraffinstab sich erst während des Herausziehens aus dem W. — ladet. Bei großer Feuchtigkeit der Luft ist daher das Paraffin ein guter Ersatz für Glas und Hartgummi. Bewegt man umgekehrt das W. gegen das Paraffin, indem man aus einem Wassergefäß einzelne Tropfen eine Paraffinrinne hinabrollen läßt, so tritt ebenfalls ein deutlich nachweisbarer Ladungseffekt auf, es findet gleichzeitig Reibung u. Influenz statt. Die —-Elektricität geht nach dem Wassergefäß, die + wird einem unter der Rinne befindlichen Trichter zugeführt. Zur Herst. einer Wasserelektroskopmaschine dient ein weites Paraffinrohr, durch das und gegen dessen Innenfläche mittels einer brausenartigen Vorrichtung Wasserstrahlen gespritzt werden. Setzt man in einen der Zylinder einer Wasserinfluenzmaschine einen Paraffinring ein, an dem sich die Wassertropfen laden, so geht die Maschine von selbst an. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 234—37. Juli 1907. [Dex. 1906.] München. Erdmagnet. Observat.) BLOCH.

A. Hantzsch, *Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie*. Nach ROLAND (vgl. S. 202) basiert die chemische Theorie der Indicatoren (Farbänderung durch Veränderung der Konstitution) auf Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades wie die Annahme der Ionenindicatorentheorie, nach der diese an sich farblosen Stoffe nur infolge der Dissoziation farbige Ionen bilden. Die Grundlagen der chemischen Theorie der Indicatoren sollen nach demselben Autor keine Erfahrungstatsachen sein. Wenn aber KMnO_4 , HMnO_4 , MnO_4 -Ion oder Cuprisulfat u. Cupriton das gleiche Absorptionsspektrum besitzen, so zeigt diese „optische Iso-

morphie“ — es ist die einfachste und einzig mögliche Annahme —, daß die Komplexe MnO_4 , $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x$ als wahre Chromophore die Körperfarbe tragen, und daß diese durch B. von Salzen nicht merklich beeinflusst wird. Wenn also bei vielen anorganischen u. organischen Stoffen die Unabhängigkeit der Körperfarbe von der Ionisation nicht vorhanden ist (CuCl_2 , Helianthin und die Indikatoren), so bedeutet das, daß sich solche Moleküle bei der Lag., Dissoziation, Salzbildung chemisch verändern (B. von Pseudosäuren, Pseudobasen, Anlagerungen, B. von Hydraten etc.), daß farblose Stoffe durch Dissoziation farbige Ionen bilden, ist nicht bewiesen, wohl aber, daß farblose Stoffe durch Isomerisation farbige Ionen liefern und umgekehrt.

Das Verhalten des Phenolphthaleins erklärt sich angeblich am einfachsten durch die Annahme, daß das nicht dissoziierte Phenolphthalein farblos, das negative Ion farbig sei, dagegen spricht, daß dessen Salze auch im festen Zustande (undissoziiert) farbig sind, daß ein farbiges, chinoides Phenolphthaleinäther existiert, u. daß eine durch Alkali entfärbte Lag. beim Abstumpfen des Alkalis auch bei starker Verdünnung anfangs farblos u. erst beim Erhitzen wieder rot wird, was nur chemisch erklärt werden kann.

Zum Schluß wird auf eine Bemerkung E. BAURS Bezug genommen (Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie), daß die Geschwindigkeit der nach der chemischen Theorie anzunehmenden Umlagerung von der Größenordnung der Ionenrk. sein muß, was auffallend sein möchte. Daß die Indikatoren schnell umschlagen müssen, ist einfach eine Forderung der Praxis, nur solche Stoffe, bei denen die Umlagerungsgeschwindigkeit groß genug ist, sind brauchbar. Beweisend sind die Änderungen dieser Größe beispielsweise bei chinoiden Anilinfarbstoffbasen, die bei geringer konstitutiver Änderung von sehr kleinen Werten zu großen gehen (HANTZSCH u. OSSWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 752; C. 1900. I. 595). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3017—20. 6/7. [20/6.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. D. Innes, *Über die Geschwindigkeit der Kathodenteilchen, die von verschiedenen Metallen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegeben werden, und ihre Bedeutung für die Theorie der Atomersetzung.* Während die Energieabgabe bei der Zers. der radioaktiven Atome von den äußeren Bedingungen unabhängig zu sein scheint, wird die Intensität und Geschwindigkeit von Sekundärstrahlen durch die Natur der erregenden Röntgenstrahlen bedingt. Es ist zu hoffen, daß man durch die nähere Unters. dieser Erscheinung einen Aufschluß über den Mechanismus des Atomzerfalles gewinnen kann. Daher wurden die von Blei, Silber, Zink, Platin u. Gold unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegebenen Sekundärstrahlen mit Hilfe der photographischen Methode im Vakuum genauer untersucht. Aus der Ablenkung der Strahlen in einem starken Magnetfelde konnte dann die Geschwindigkeit der negativ geladenen Teilchen berechnet werden. Stets erwiesen sich die Sekundärstrahlen als zusammengesetzt aus einer Anzahl von Strahlen verschiedener Geschwindigkeit. Der Maximalwert der Geschwindigkeit, bei Blei z. B. $8,3 \times 10^9$ cm/sek. für die härtesten Primärstrahlen, ist bei jedem Metall unabhängig von der Intensität der Primärstrahlen, nimmt aber mit deren Härte zu. Die Geschwindigkeit nimmt mit dem Atomgewicht des bestrahlten Metalles ein wenig ab, doch ist die Differenz zwischen den durch harte und weiche Strahlen erzeugte Geschwindigkeiten bei allen Metallen die gleiche. Die Anzahl der abgegebenen Elektronen steigt mit wachsender Intensität der Primärstrahlen ebenso wie mit wachsender Härte, sinkt dagegen mit abnehmendem Atomgewicht des bestrahlten Metalles.

Alle Ergebnisse sprechen dafür, daß die Aussendung von Sekundärstrahlen auf einer Atomersetzung beruht. Im besonderen ist die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten Elektronen zu groß, als daß sie als eine rein elektrische Wirkung der

erregenden Röntgenstrahlen aufgefaßt werden könnte. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 442—62. 2/8. [27/6*.] Cambridge. Trinity Coll.) SACKUR.

G. A. Hemsalech und C. de Wetteville, *Über eine neue Methode zur Herstellung der Flammenspektren von metallischen Körpern*. Um die Flammenspektren von Metallen, z. B. der Edelmetalle oder von Silicium untersuchen zu können, ohne dieselben in Verb. überführen zu müssen, empfehlen die Vff. folgende Methode: Die Luftzufuhr zu dem Bunsenbrenner erfolgt durch einen Glasballon, in welchem sich zwei Elektroden aus dem zu untersuchenden Metall befinden. Zwischen diesen Elektroden läßt man mittels eines Kondensators von großer Kapazität Funken überspringen. Der Verlust an Metall ist bei dieser Methode nur minimal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1338—40. [17/6*].) BRILL.

Gervaise Le Bas, *Die Beziehung zwischen Wertigkeit und Verbrennungswärmen*. Vorläufige Mitteilung. Nach BARLOW u. POPE (Journ. Chem. Soc. London 89. 1875; C. 1907. I. 2) ist die Wertigkeit eine Volumeneigenschaft des Atoms. Aus der *Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen* ergibt sich, daß sie auch eine Energieeigenschaft ist. Die Verbrennungswärme kann aufgefaßt werden als Summe der Dissoziationswärme einer Verb. in die Atome (a) und die Verbrennungswärme dieser Spaltstücke (b). a ist gegen b im allgemeinen zu vernachlässigen, denn die normalen Paraffine und ihre Carboxylderivate haben, gleichen Aggregatzustand vorausgesetzt, auch gleiche Verbrennungswärme, ferner haben assoziierte und polymere Stoffe und ihre isolierten Spaltstücke ebenfalls gleiche Verbrennungswärme. Daraus ergibt sich, daß die Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen proportional ihre Wertigkeitszahl W ist, z. B. für C_nH_{2n+2} $= (6n + 2) \cdot c = W \cdot c$. c ist eine Konstante, nämlich die Verbrennungswärme eines H-Atoms in großen Calorien. Für die Reihe Methan-Propan berechnet sich c im Mittel zu 26,46. (Proceedings Chem. Soc. 23. 134—35. [2/5*].) SACKUR.

A. Stroman, *Versuche zur Farbenszerstreuung*. Der zu Demonstrationszwecken geeignete App. besteht aus einer Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork u. zwei Glasröhren, von denen die eine, rechtwinklig gebogene, der Leuchtgaszufuhr dient. Die andere Röhre ist zu einer Spitze ausgezogen, die in eine andere, 1 cm weite und 20 cm lange Röhre hineinragt und mit dieser einen Bunsenbrenner bildet. In die Flasche gießt man eine Lsg. von $NaNO_3$ und $LiNO_3$, und fügt Marmor nebst roher HNO_3 hinzu, so daß CO_2 -Entw. eintritt. Entzündet man das aus dem oberen Ende der weiten Röhre strömende Leuchtgas, so werden die Nitrate von Na, Li und Ca mitgerissen. In den Mantel der Flamme schiebt man einen Platindraht. Betrachtet man die Flamme durch das CS_2 -Prisma bei 3—4 m Abstand im Dunkeln, so sieht man vier einzelne Flammen mit den Farben für Li, Na und Ca, zu denen man durch Einbringen von Zigarrenasche noch eine sehr schöne K-Flamme fügen kann. Auch Absorptionsspektren lassen sich mit dem App. zeigen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 240—42. Juli. Friedberg i. Hessen.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Alfred Coehn, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung der Schwefelsäure*. Die Vers. führte Vf. gemeinsam mit Hans Becker aus. Zunächst wurde die Beobachtung von MORREN (Ann. Chim. et Phys. [4] 21. 323; C. 71. 562), daß SO_2 im Licht (Sonnenlicht) in SO_3 und S zerfällt, bestätigt, wobei als Lichtquelle eine Quecksilberbogenlampe aus Quarz der älteren Form diente. Auch die

Oxydation von SO_2 durch Luft erfolgt im Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit. Trocknen der Gase mit Phosphorsäure ließ die Rk. in beiden Fällen ausbleiben, Trocknen mit konz. H_2SO_4 beförderte den Eintritt derselben, weitere Zuführung von Feuchtigkeit setzte die Geschwindigkeit nicht herab.

Für die quantitativen Verss. wurde eine Quecksilberlampe (Beschreibung s. im Original) ähnlich der von F. FISCHER (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 575; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2630; C. 1905. II. 589) konstruiert. Die Kühlung des Reaktionsraumes war nicht in dessen Zentrum, sondern zwischen den inneren Quarzwänden der Lampe angebracht, so daß die Temperatur des Reaktionsraumes vollkommen von der der Lampe unabhängig war. Für höhere Temperaturen konnte im Innern noch eine Heizvorrichtung angebracht werden. Der App. gestattet sowohl mit strömenden als mit ruhenden Gasen zu arbeiten. Einige Verss. wurden auch in Uviolglas von SCHOTT & Gen. in Jena ausgeführt. Der Erfolg war aber bedeutend geringer (bei 150° nach 8-std. Belichtung ca. 14% SO_2 , nach 1-std. ca. 1%). Spektralaufnahmen zeigten, daß eine helle Hg-Linie 254 wohl durch Quarz, aber nicht mehr durch Uviolglas hindurchgeht. In Quarz ($\text{SO}_2 : \text{O}_2$ ca. 2 : 1) wurde bei 150° nach 5 Min. 20% , nach 1 Std. (ebenso nach 8) 65% SO_2 gebildet. Entsprechend wurde von SO_2 durch Belichtung bei 50° ca. 35% SO_2 zerlegt. Im Licht stellt sich also ein anderes Gleichgewicht als bei der Pt-Katalyse (fast 100% SO_2) ein. Bei der Sauerstoffkonzentration $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ ca. 2 : 10 stieg die Ausbeute auf ca. 73% SO_2 . Die Temperatur hat, wie zu erwarten, nur Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit; Temperaturkoeffizient für 10° ca. 1,2. Da in Uviolglas auch der SO_2 -Zerfall (nach 8 Stunden nur ca. 8%) bedeutend herabgesetzt ist, so liegt das Wellengebiet für B. und Zerfall jedenfalls bei kürzeren, als den vom Uviolglas ohne besondere Absorption hindurchgelassenen.

Das Licht übt an dem Gleichgewicht zwei verschiedene Funktionen aus: Bei der B. des SO_2 wirkt es als Katalysator, bei der Zerlegung des SO_2 (des im Dunkeln stabilen Systems) leistet es (recht beträchtliche) Arbeit. Dementsprechend muß auch die Lichtstärke das Gleichgewicht beeinflussen. In der Tat fand Vf., daß die

Gleichgewichtskonstante: $k = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$ sich in dem erwarteten Sinne (bei 9 Amp. $3,2 \cdot 10^{-6}$, bei 6 Amp. $1,4 \cdot 10^{-6}$; Ausbeute 65% , bzw. 73% SO_2) verschob. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 271—79. Mai. [6/7.*]; Ztschr. f. Elektrochem. 13. 545—48. 16/8. Göttingen. Inst. f. phys. Chemie.) GROSCHUFF.

Josef Messerschmitt, *Die Emissionsspektren des Selen.* Da sich in der Literatur widersprechende Angaben über die Spektren des Selen finden, wurde eine sorgfältige Unters. mit allen modernen Hilfsmitteln vorgenommen. Zur Erzeugung der verschiedenen Spektren diente ein eigens konstruiertes Geißlerrohr, das zur dauernden Entfernung der vom Selen abgegebenen Gase stets mit der Luftpumpe verbunden blieb, der Funken, der Bogen und verschiedene Flammen. Die in ausführlichen Tabellen niedergelegten Resultate führen zu folgenden Ergebnissen: In dem Vakuumrohr ist der Charakter der Linien wesentlich von der Größe der Funkenstrecke und der Kapazität, die Intensität der Linien dagegen vom Drucke in der Röhre bedingt. Bei starker Selbstinduktion geht das Linienspektrum in ein Bandenspektrum über. Beim Funkenspektrum bringt die Einschaltung einer Selbstinduktion die meisten Linien zum Verschwinden, ferner ist das Funkenspektrum vom Elektrodenmaterial abhängig. Dem Funkenspektrum mit Selbstinduktion ist das Bogenspektrum ähnlich, in dem nur 3 Linien, die erste Hauptgruppe des Serienspektrums auftreten.

In der Flamme und im Geißlerrohr treten im wesentlichen die gleichen Banden

auf, die im allgemeinen den DESLANDERSSchen Gesetzen folgen. In Flammen sehr hoher Temperatur wird das Spektrum allerdings kontinuierlicher. Von den in käuflichem Se auftretenden Verunreinigungen lassen sich Chlor und Schwefel leicht spektroskopisch nachweisen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 249—78. Juli. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. D. Hinrichs, * ber das absolute Atomgewicht des Chlors*. (Vgl. S. 125.) Vf. legt dar, daß die Resultate, welche STAS u. DUMAS bei der Synthese des AgCl auf trockenem Wege und RICHARDS (S. 672) bei der Synthese des gleichen Salzes auf nassem Wege erhalten haben, die Richtigkeit der von ihm für Cl u. Ag berechneten absol. At.-Geww. 35,5 u. 108 bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 58—60. [1/7.*]) DÜSTERBEHN.

G. Urbain und Clair Seal, *Kathodische Phosphorescenz von komplexen Systemen.  ber die paralysierende Wirkung, die einige Erreger aus der Gruppe der seltenen Erden auf andere Erreger derselben Gruppe ausüben*. Zur Erklärung der Phosphorescenzerscheinungen beim Chlorophan (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 30; C. 1907. I. 687) untersuchen Vf. phosphorescierende Systeme aus Kalk als Verdünnungsmittel und einem binären Gemisch aus dem schwarzen *Praseodymoxyd* (resp. *Terbiumoxyd*) und einer anderen seltenen Erde (weiße Oxyde) als wirksamen Bestandteil. Die Mengenverhältnisse werden variiert, und es zeigt sich, daß die Ggw. der gefärbten Oxyde von Tb oder Pr die von den anderen Oxyden hervorgerufene Phosphorescenz herabdrückt. Andererseits maskieren zwar Sa_2O_3 oder *Dysprosiumoxyd* die Phosphorescenz, die das *Praseodymoxyd* erzeugt, aber nur zu einem geringen Grade. Die praktisch weißen Salze von *Praseodym* maskieren die Phosphorescenz des *Sa*, Tb oder *Dysprosiums* absolut nicht; dagegen verdecken die Salze von *Sa* oder *Terbium* fast vollkommen die Phosphorescenz von *Praseodymoxyd*.

Durch solche Maskierung lassen sich die Phosphorescenzerscheinungen beim Chlorophan erklären. Man kann ein Prod., das genau das Phosphorescenzspektrum des Chlorophans zeigt, herstellen, indem man zu Kalk einige Prozente des Gemisches der seltenen Erden zufügt, das man bei der rohen Extraktion des Gadolinites erhält, und das viel Pr, Ne, Er, aber wenig Te und *Dysprosium* enthält, und dann die ganze M. in Fluoride überführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1363—66. [17/6.*]) BRILL.

F. Bourion, *Einwirkung von Chlor und Chlorschwefel auf einige Oxyde*. (Vgl. MATIGNON u. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 631; C. 1904. I. 1056.) Zirkonerde geht etwas unterhalb Rotglut im $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Strom in *Zirkoniumchlorid*, ZrCl_4 , über, welches gewöhnlich durch zurückgehaltenes S_2Cl_2 r dlich gefärbt ist, von diesem aber durch Sublimation im Cl- oder H-Strom befreit werden kann. — Beryllerde liefert unter den gleichen Bedingungen *Berylliumchlorid*, BeCl_2 , in weißen Nadeln, Titansäure zum geringeren Teil *Titanchlorid*, TiCl_3 , zum größeren Teil ein gelbes, sehr flüchtiges Oxychlorid. — Völlig reine Ytterbiumerde ergab ein vollkommen weißes *Ytterbiumchlorid*; das früher von MATIGNON auf dem gleichen Wege dargestellte Chlorid besaß eine grüne Farbe. Lanthan-, Cer-, Europium-, Gadolinium-, Terbium- und *Dysprosiumoxyd* gaben, gleichviel von welcher Oxydationsstufe ausgegangen wurde, sämtlich Chloride von der Formel MCl_3 . Das *Gadolinium-* und *Terbiumchlorid* ist weiß, das *Dysprosiumchlorid* hellgelb; das *Europiumchlorid* ist in der M. weiß, zeigt aber bisweilen eine oberflächliche schwarze Färbung. Diese 4 Chloride sind bei ihrem F. kaum flüchtig u. geben Legg., welche in genügend verd. Zustände farblos sind, gegen Methylorange neutral reagieren u. mit Lackmus eine weinrote Färbung geben.

Durch langsames Überleiten von trockener Luft über geschmolzenes Dysprosium- und Gadoliniumchlorid erhielt Vf. die Oxychloride $DyOCl$ und $GdOCl$. Ersteres bildete grünlichgelbe Schuppen, letzteres eine anscheinend amorphe, völlig weiße M. Diese Oxychloride sind bei lebhafter Rotglut nicht flüchtig und lösen sich in verd. H_2SO_4 und HNO_3 erst im Laufe mehrerer Tage; das *Gadoliniumoxychlorid*, welches sich beträchtlich schwerer löst, als das *Dysprosiumoxychlorid*, wird vor der Auflösung langsam, aber deutlich krystallinisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 62—64. [1/7.*]) DÜSTERBEHN.

R. F. Weinland und Theodor Schumann, *Über Monochlorochromsulfat* $[Cr_5^{Cl}H_9O]SO_4 \cdot 8H_2O$. WEINLAND und KREBS hatten ein grünes u. ein violettes Salz der Zus. $CrClSO_4 \cdot 8H_2O$ beobachtet (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 251; C. 1906. I. 901). Zur Darst. des grünen Salzes wurde die H_2SO_4 zu einer konz. Lsg. von grünem Chromchloridhydrat sofort hinzugesetzt. Es wurde nun gefunden, daß sofort ein grünes Sulfat in plattenförmigen Krystallen entsteht, wenn H_2SO_4 zu einer Lsg. gesetzt wird, die schon einige Zeit gestanden hat. In dieser Verb. ist das Cl komplex gebunden, SO_4 außerhalb der Koordinationssphäre. Die drei H_2O verliert das Salz über H_2SO_4 im Vakuum. Durch die B. des Salzes ist bewiesen, daß die Umwandlung des grünen Dichlorochromchlorids in das violette über das Monochlorosulfat verläuft. Diesen Übergang hatte zuerst PFEIFFER vermutet, BJERRUM, LAMB aus physikalisch-chemischen Unters. abgeleitet. Aus einer Lsg. von 49,74% grünem Chromchlorid, die nach OLIE bei 25° in 1 1/2 Tagen etwa eine gleiche Anzahl grünes und violettes Salz enthalten soll, wird beim Einleiten von HCl keines von beiden, sondern ein grünes, sehr zersetzliches, noch nicht untersuchtes Salz abgeschieden. Erwärmt man die Lsg. des grünen Dichlorochlorids zum Sieden, so wird der Punkt, bei dem nur Monochlorochromchlorid vorhanden ist, viel schneller erreicht. Eine solche Lsg. gibt mit Benzolsulfosäure oder Phenolsulfosäure die entsprechenden Salze.

Monochlorochrombensolsulfonat, $CrCl(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 8H_2O$, grüne, säulenförmige Krystalle. — *Monochlorochromphenolsulfonat*, $CrCl(C_6H_4OHSO_3)_2 \cdot 8H_2O$, fein krystallinisches, zers. Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3091—95. 8/7. [25/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Gerald Tattersall Moody, *Der Mechanismus des Rostens von Eisen*. In einen Glassylinder wurden blanke Eisennägel, teils in vertikaler, teils in schräger Lage aufgestellt, mit reinem W. überschichtet und der Zylinder durch Papier gegen Staub und Verunreinigungen geschützt, derart, daß jedoch Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft in das W. hinein diffundieren konnten. Nach einigen Tagen trübte sich das W., und es schied sich braunes Ferrihydroxyd aus. Der Nd. bildete sich nur an den Köpfen der senkrecht aufgestellten und den oberen Teilen der schräg gestellten Nägel, während die übrigen Teile völlig blank blieben. Werden die Nägel durch eine Schicht von gehärtetem Filtrierpapier von den oberen Wasserschichten getrennt, so bildet sich auch oberhalb des Papiers eine Ablagerung von Ferrihydroxyd. Diese Verss. bestätigen die Theorie des Vfs. (Journ. Chem. Soc. London 89. 720; C. 1906. I. 1690), daß das Rosten des Eisens in einer primären Auflösung zu Ferrosalz bei Ggw. von S. (CO_2) und einer nachherigen Oxydation des gelösten Ferrosalzes besteht. (Proceedings Chem. Soc. 23. 84—85. [21/3.*]) SACKUR.

Wyndham Rowland Dunstan, *Das Rosten von Eisen*. Der Vf. hat die Theorie aufgestellt, daß Eisen auch bei Abwesenheit von freier S., nur durch W. und Sauerstoff, oxydiert wird (Journ. Chem. Soc. London 87. 1548; C. 1905. II.

1777). Der schützende Einfluß von z. B. Alkali und Chromat wurde durch eine intermediäre B. von H_2O , und dessen Zerstörung durch diese Stoffe erklärt. MOODY dagegen hatte angenommen, daß das Rosten nur in Ggw. von S. (CO_2) auftritt (cf. vorst. Referat). Die Wiederholung einiger Verss. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln lehren jedoch dem Autor, daß in Übereinstimmung mit seinen früheren Anschauungen Eisen auch bei völliger Abwesenheit von CO_2 rosten kann. (Proceedings Chem. Soc. 23. 63—64. [21/2.*]) SACKUR.

E. Isaac und G. Tammann, *Über das Verhalten von Eisen zu Blei, Wismut, Thallium und Cadmium*. Fe und Pb, sowie Fe und Bi lösen sich weder in festem, noch in fl. Zustande ineinander, auch bilden sich keine Verbb. In Th löst es sich in krystallisiertem Zustande nicht auf; ob es sich in fl. löst, kann man bei Verss. unter gewöhnlichem Druck nicht entscheiden, da der F. des Fe über dem Kp. des Th ($1515 \pm 2^\circ$) liegt. Auch der Kp. des Cd (ca. 770°) liegt unterhalb des F. des Fe. Cd löst sich nicht in geschmolzenem Fe; ob aber, wenn man Fe in geschmolzenes Cd einträgt, das Fe selbst in Cd unl. ist oder eine unl. Verb. bildet, ließ sich nicht entscheiden: der F. des Cd war unverändert, doch hatte sich das ursprüngliche Fe-Pulver zu nierenförmigen Aggregaten zusammengeballt; $CuSO_4$ -Lsg. erzeugte auf ihnen keinen roten Übersug. Die Verhältnisse könnten hier ähnlich wie bei Zn-Fe (cf. v. VEGESACK, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 34; C. 1907. I. 620) liegen; dies könnte nur durch Aufnahme von Abkühlungskurven bei Drucken, die den Dampfdruck der Mischung übersteigen, entschieden werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 58—62. 7/8. [10/6.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie.) GROSCHUFF.

E. Isaac u. G. Tammann, *Über die Legierungen des Eisens mit Platin* (S. 26). Zur Aufnahme des Zustandsdiagramms wurden die Legierungen von 0—50% Pt zu je 20 g in Porzellanröhren, die von 50—100% Pt zu je 30 g in Magnesiarröhren unter N_2 aus reinem Flußeisen (F. 1527°) und technisch reinstem (0,2% Ir) Pt zusammen geschmolzen. Der F. des Pt wurde zu 1760° angenommen.

Fe und Pt bilden bei höheren Temperaturen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen (Minimum bei 20% Pt und 1500°). Bei tieferen Temperaturen treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkrystallen zerfällt, von denen die eine von 0 bis etwa 50% Pt und die andere von 60—100% Pt sich erstreckt. Das Feld der Mischkrystalle von β -Eisen mit Pt ist eng begrenzt und wird leicht ganz übersprungen. Von 10% Pt an wandelt sich das γ -Eisen immer direkt in α -Eisen um (bei 10% Pt ca. 700° , bei 40% Pt von 289 — 243°). Mit diesen Umwandlungen beim Abkühlen fällt das Auftreten des Magnetismus zusammen (der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen fand bei sehr viel höheren Temperaturen und in unregelmäßiger Weise [bei 40% Pt ca. 500° höher] statt). Die Stärke des Magnetismus scheint proportional dem Fe-Gehalt bis etwa 80% Pt abzunehmen und fällt dann bei 90% Pt auf einen sehr kleinen Wert. Die Angaben von DAUBRÉE (Experimentalgeologie [1880] S. 91), daß die Legierung mit 17% Fe einen sehr starken Magnetismus besitzt und außerdem polarmagnetisch ist, fanden Vff. nicht bestätigt.

In Pt-reicheren Legierungen ist der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen (in Legierungen mit 60 und 70% Pt bei ca. 500° , Wiederkehr derselben bei 300 , resp. 380°) nicht an die thermisch nachweisbare Umwandlung der γ -Mischkrystalle (in Legierungen mit 70% Pt bei 989 — 959° , mit 80% ein Haltepunkt bei 1271°) gebunden. Bei 90% ist der thermische Effekt dieser Umwandlung (1347 bis 1327°) sehr gering; ob das Pt eine analoge Umwandlung zeigt, könnte nur durch genaue Best. der Volumenisobare des Pt (bei etwa 1400°) entschieden werden.

Die Farbe der Reguli wird mit steigendem Pt-Gehalt heller. Der Regulus

mit 50%, Pt ist der sprödeste und grobkristallinisch. Die Härte nimmt von 4,5 beim reinen Fe ab und sinkt bis etwas unter 4 bei 5% Pt, beträgt bei 10% wieder 4,5 und steigt dann bis auf 6 bei 40%, um bis 90% konstant zu bleiben.

Die Mikrostruktur eines natürlichen Platinerzes (9,4% Fe, 88,4% Pt und Ir) war der der künstlichen Legierung mit 80% Pt sehr ähnlich.

Zum Schluß weisen Vf. auf die Analogien und die Unterschiede im Zustandsdiagramm der Fe-Pt-Legierungen zu dem der Ni-Fe-Legierungen (GUERTLER und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 205; C. 1905. II. 108) hin. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 63—71. 7/8. [10/6.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie.) GROSCHUFF.

J. Aloy u. Auber, *Neue Methode zur Darstellung der Uranosäure*. Das Verf. beruht auf der Reduktion der Uraniverbb. durch Natriumhydrosulfit. Zur Darst. von Uransulfat, $\text{U(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, trägt man in eine 5—10%ige Uransulfatlsg., welche keine überschüssige S. enthält, in kleinen Portionen Hydrosulfit als Pulver oder in konz. Lsg. ein, bis ein Nd. entsteht, den man durch einige Tropfen H_2SO_4 wieder zum Verschwinden bringt. Die schön grün gefärbte Lsg. versetzt man mit dem gleichem Volumen 90%ig. A., wäscht den blaßgrünen Nd. zur Entfernung nicht in Rk. getretenen Uransulfats und überschüssigen Hydrosulfits mehrmals mit alkoholhaltigem W., löst den Rückstand in verd. H_2SO_4 und dunstet die Lsg. bei gelinder Wärme ein. Das Uranooxalat, -phosphat u. -arseniat kann entweder durch doppelte Umsetzung der schwefelsauren Lsg. des Uransulfats oder durch Reduktion der betreffenden Uransäure mittels Hydrosulfit erhalten werden. Das Uranooxalat ist ein amorphes Pulver von der Zus. $\text{U(CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uranylchlorid u. -nitrat ließen sich durch Hydrosulfit ebenfalls zu den korrespondierenden Uranosäuren reduzieren, doch gelang es nicht, dieselben aus ihren grünen Lsgg. in kristallinischer Form abzuscheiden.

Zum Nachweis von Uraniverbb. in Uranosäuren läßt sich die Eigenschaft der Uransäure, beim Beleuchten mit Bogenlicht durch violettes Glas lebhaft zu fluorescieren, mit Vorteil verwenden. Auf diese Weise konnten Vf. feststellen, daß das nach den alten Methoden dargestellte, anscheinend homogene Uransulfat stets Uransulfat enthält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 569—71. 5/6.) DÖSTERB.

Guinchant, *Silbernitrat. Calorimetrie bei hoher Temperatur*. Vf. fand nach der gewöhnlichen calorimetrischen Methode für die Schmelzwärme des Silbernitrates $L = 17,6$ Cal. Der daraus berechnete Wert (5,8) für den Quotienten LM/T weicht sehr von der Zahl 10 ab, welche die Regel von FORCAND voraussehen läßt. Vf. studierte deshalb eine andere direkte Methode: Man bestimmt für einen App. (z. B. ein DEWARsches Gefäß) die Temperaturen, welche sich nach Zufuhr bekannter Wärmemengen auf elektrischem Wege in der Minute einstellen. Zur Messung führt man die Rk. in diesem „Elektrocalorimeter“ bei bestimmter elektrisch regulierter Temperatur aus. Die zu messende Wärmemenge ist gleich der Differenz der in beiden Fällen für die Versuchstemperatur benötigten Wärmemengen. Schmelzwärme (elektrocalorimetrisch) für Zinn 14,3 (statt 13,6—14,6), für Quecksilberjodür 9,6 (statt 9,8), für Silbernitrat 17,9. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 320—22. 29/7.) GROSCHUFF.

Arrigo Mazzucchelli, *Über ein neues Derivat des Molybdänperoxyds*. (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 429; C. 1907. I. 303.) Ammoniummolybdooxalat, $\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$, das leicht aus einer w. konz. Lsg. von Ammoniumoxalat durch die ber. Menge von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden kann, wird durch MERCKsches Perhydrol im Verhältnis von 1 Mol. zu 1 Mol. des Salzes quantitativ in eine neue Verb. umgewandelt, deren gelbe Lsg. selbst durch einen Zusatz von

4—5 Vol. 95°ig. A. nicht mehr gefällt wird. Zur Darst. des entsprechenden Ba-Salzes der neuen komplexen Verb. wurde eine Lsg. von Ammoniummolybdooxalat k. mit überschüssigem BaCl₂ gefällt, der krystallinische Nd. gewaschen, abfiltriert, mit wenig W. in einem Mörser angerührt, mit etwas überschüssigem Perhydrol behandelt u. mit 1—2 Vol. 95°ig. A. der größte Teil des gebildeten Salzes gefällt. Das so erhaltene *Salz*, gelbe Flocken, entsprach der Zus. BaC₂O₄MoO₄ + 2 $\frac{1}{2}$ H₂O; nur zum Teil l. in k. W., swl. in w. W., ll. in SS., beim allmählichen Erhitzen sich unter schwachem Verpuffen zers. — Die B. einer derartigen Verb. zeigt, wie außer den Fluorperoxyalsen von PICCINI u. den Peroxymolybdaten von PÉCHARD, sowie von MUTHMANN und NAGEL noch andere komplexe Verbb. von Molybdän existieren können, die aktiven Sauerstoff in ihrem Mol. enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 963—66. 16/6. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. v. Wartenberg, *Der Schmelzpunkt des reinen Wolframs*. Durch Benutzung eines GEISLERschen Rohres mit WEHNELTscher Kathode (Ann. der Physik [4] 14. 425. [1904]; 19. 138. [1906]; eine solche erniedrigt den in gutem Vakuum mehrere Tausend Volt betragenden Kathodenfall auf 1—2 Volt) kann man sehr hohe Temperaturen erzielen, indem man sozusagen eine beliebige Wattzahl auf die beliebige kleine Anodenfläche konzentriert. Vf. benutzte zur Best. des F. von reinem Wolfram (von R. J. MEYER hergegeben) folgenden App.: Die Kathode bestand aus zwei innen von W. durchflossenen Cu-Röhren mit Klemmen am Ende, in die ein 1 cm breites, 6 cm langes, 0,04 mm dickes mit CaO (aus Nitrat) übersogenes Pt-Blech eingeklemmt war, die Anode aus einem 4 mm starken, durch übergeschobenes Glasrohr isolierten Fe-Draht, welchem mit Wasserglas-Magnesiakitt ein Magnesiarohr aufgesetzt war, in das verschieden lange Magnesiaröhrchen von 5 mm Weite gesteckt werden konnten, die einen 4 mm dicken, lose auf der Eisendrahtkuppe ruhenden Wolframstab (hergestellt aus reinem Wolframpulver mit 10% Wolframsäure durch Verreiben mit W. zu einer steifen Paste, Pressen in Stäbe und Reduzieren im H₂-Strom bei heller Rotglut) so bedeckten, daß nur ca. 5 mm herausah; beide Elektroden ragten durch Quecksilberschliffe in ein 10 cm weites Glasrohr, das einerseits in eine GAEDESche Pumpe, andererseits in ein Schauglas endete. Bei mindestens Röntgenvakuum wurde erst das Pt-Blech durch Wechselstrom (25 Ampère und 2,5 Volt für ca. 1300°) zum Glühen gebracht und dann der Gleichstrom (zuerst ca. 1 Amp., dann nach Ausglühen der Anode unter fortwährendem Pumpen 10, zuletzt 20 Amp.) eingeschaltet (da sich beim Schmelzen die wirksame Oberfläche verkleinert, gerät das Metall schließlich ins Kochen).

Die Best. des F. von Wolfram geschah mit einem WANNERSchen Pyrometer (als Konstante c_2 des WIEN-PLANKSchen Gesetzes diente 14600). Die Helligkeit war an einer blanken, schon einmal geschmolzenen Kuppe erheblich niedriger als an einem frischen grauen Wolframstab. „Schwarze Temperatur“ des schmelzenden blanken Wolframs $2850 \pm 20^\circ$, wahrer F. des Wolframs $2800—2850^\circ$. Das Wolfram verunreinigt sich nicht; leichter flüchtige Verunreinigungen (z. B. Fe im Handelswolfram) verdampfen dabei.

Die erhaltenen Kugeln von reinem Wolfram sehen wie hochpoliertes Pt aus, lassen sich eindrücken, zerspringen aber bei größerem Druck und schlossen Hohlräume ein (D. 17,6—18,3, grob gepulvert 19,0—19,2; großblättrig, radialkrystallinisch). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3287—91. 20/7. [9/7.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUPF.

G. T. Beilby, *Der harte und weiche Zustand in duktilen Metallen*. Der Vf. berichtet über eine Reihe von Vers., die er an Drähten von Gold, Silber und Kupfer gemacht hat, und die die verschiedenen Veränderungen der mechanischen

Eigenschaften, der Mikrokrystallstruktur und der thermoelektrischen Kraft beim Härten festzustellen geeignet sind. Besonders beim Silber tritt zwischen dem weichen und dem harten Metall eine relativ hohe Thermokraft auf. Die Einzelheiten der Messungen und Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 463—80. 2/8. [27/8.*]) SACKUR.

A. v. Vegesack, *Über die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn.* Allgemeiner Teil. In der Mitteilung von SAHMEN u. v. VEGESACK (S. 5) sind binäre Verb. noch nicht berücksichtigt worden. Vf. gibt zunächst im Anschluß an ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 359; C. 93. II. 963) eine Übersicht über die möglichen Arten der Kurven des univarianten und der Punkte des nonvarianten Gleichgewichtes in einem ternären System mit binären Verb. Mit Rücksicht auf die nachfolgende experimentelle Unters. betrachtet Vf. eingehend an der Hand von Kurvendarst. den Fall, daß in einem ternären System $A B C$ zwei binäre Verb. $A_1 B_1$ ($= D$) und $A_2 C_1$ ($= E$) auftreten, die unersetzt schmelzen; es wird vorausgesetzt, daß die Komponenten A , B u. C im fl. Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, u. daß weder ternäre Verb., noch ternäre Mischkrystalle vorkommen. Vf. beschränkt sich auf folgende Spezialfälle:

I. Es treten keine binären Mischkrystalle auf; die Rkk. bei den Temperaturen der varianten Punkte mit drei festen Phasen verlaufen nach der Gleichung:

Schmelze $\rightleftharpoons$ Krystall I + Krystall II + Krystall III.

Das Raumdiagramm läßt sich durch senkrechte Schnitte (durch D u. E und durch C u. D , bzw. B u. E) in Prismen teilen, die sich in derselben Weise auf Grund von Abkühlungskurven untersuchen lassen, wie es von SAHMEN u. v. VEGESACK für einfache ternäre Systeme, in welchen weder Verb., noch Mischkrystalle auftreten, gezeigt wurde.

II. Die beiden binären Verbindungen D und E sind isomorph. Das Diagramm läßt sich durch einen senkrechten Schnitt durch D und E in zwei gesondert zu untersuchende Teile trennen. Während $A D E$ sich als selbständiges Dreistoffsystem, in welchem 2 Komponenten feste Legg. miteinander bilden, in deren Bestand die dritte (C) nicht eintritt, auffassen läßt, zeigt $B C D E$ noch nicht erörterte Verhältnisse.

1. D und E bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, die bei Temperaturen zwischen den FF. von reinem D und reinem E schmelzen. Befindet sich die Konzentration (o') des nonvarianten Punktes o innerhalb des Dreiecks $B' C \mu_1'$, dessen Ecken die Zus. der drei festen Phasen B , C u. μ_1 (ein Mischkrystall der Reihe $D E$) angeben, welche mit der Schmelze o im Gleichgewicht sind, so zeigen die Abkühlungskurven zwei Knicke mit an den zweiten Knick sich anschließendem Krystallisationsintervall, an welches sich noch ein Haltepunkt anschließt, wenn die Anfangskonzentration sich innerhalb des Dreiecks $B' C \mu_1'$ befindet. Befindet sich o' außerhalb des Dreiecks $B' C \mu_1'$, so kommen drei Typen von Abkühlungskurven vor: mit zwei Knicken u. anschließendem Krystallisationsintervall, mit zwei Knicken, Intervall und anschließendem Haltepunkt, mit zwei Knicken, Intervall, Haltepunkt und einem zweiten anschließenden Intervall. In beiden Fällen sind im Konzentrationsgebiet $B' C D' E'$ drei Flächen der primären u. sechs (davon zwei nach der primären Krystallisation der Mischkrystalle $D E$) der sekundären Krystallisation. In dem ersteren Fall erstreckt sich die Ebene der eutektischen Krystallisation über das Gebiet des Dreiecks $B' C \mu_1'$, und der Scheitelpunkt der Zeitpyramide befindet sich über o' ; in dem anderen erstreckt sich die eutektische Ebene über das Gebiet des Vierecks $B' C o' \mu_1'$, und der Scheitelpunkt befindet sich über dem Schnittpunkt der Diagonalen desselben.

2. In der Reihe der Mischkristalle von D u. E tritt eine Lücke auf. Die Diagramme der beiden hierher gehörigen typischen Fälle lassen sich durch geeignete Schnitte (außer durch D u. E z. B. durch B und den Maximalpunkt der Kurve des univarianten Gleichgewichtes, auf welcher gleichzeitig B u. Mischkristalle der an E reicheren Reihe kristallisieren) in einzelne Teile zerlegen, die wie die Fälle I. u. II. 1. behandelt werden können.

Spezieller Teil. Für die binären Systeme sind die Angaben von GRUBE (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 117; 46. 76; C. 1905. I. 1000; II. 747), sowie von KURNAKOW und STEPANOW (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 177; C. 1905. II. 959) über die Pb-Mg- und Sn-Mg-Legierungen, ferner von KAPP (Dissert., Königaberg 1901) über Pb-Sn Legierungen benutzt worden. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei GRUBE; es wurde stets ein gleiches Volumen der Metalle abgewogen.

Der wichtigste untersuchte Schnitt ist der Schnitt $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$. In Übereinstimmung mit der Theorie läßt sich dieser als binäres System betrachten, dessen Komponenten die beiden Verbb. sind. Letztere sind miteinander isomorph, jedoch im festen Zustand nur begrenzt ineinander l.; bei 570° (der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes) findet die Rk.:



statt (α_1 gesättigter Mischkristall der SnMg_2 -reicheren Reihe, β_1 gesättigter Mischkristall der PbMg_2 -reicheren Reihe; Zus. von α_1 22% Mg, 21% Sn und 57% Pb, von β_1 fast = q , von q 19,3% Mg, 1,2% Sn u. 79,5% Pb).

Außer diesem Schnitt wurde noch eine größere Anzahl anderer untersucht. Bestätigt derselben muß auf das Original verwiesen werden. Es ergab sich aus ihnen, daß im ganzen ternären System außer den Verbb. SnMg_2 und PbMg_2 , ihren Mischkristallen (als α -, bzw. β -Kristalle unterschieden) und den reinen Komponenten Pb, Mg, Sn keine weiteren festen Phasen auftreten. Vf. hat in einem aus Gips angefertigten u. im Original photographisch wiedergegebenen Raummodell die verschiedenen Flächen der primären Kristallisation und die Kurven des univarianten Gleichgewichtes, die diese Flächen begrenzen, dargestellt. — Binäre Punkte: F. von SnMg_2 (29,05% Mg, 70,95% Sn) 783° ; F. von PbMg_2 (19,06% Mg, 80,94% Pb) 551° ; Eutektikum Mg und SnMg_2 (39% Mg, 61% Sn) 565° ; Eutektikum Sn und SnMg_2 (2,5% Mg, 97,5% Sn) 209° ; Eutektikum Sn u. Pb (65,5% Sn, 34,5% Pb) 189° . — Ternäre Punkte: Eutektikum Sn, Pb und α -Mischkristalle (1,5% Mg, 68,5% Sn, 30% Pb) 166° ; Eutektikum Pb, α - und β -Mischkristalle (3% Mg, 97% Pb; fällt praktisch mit dem binären Eutektikum Pb und PbMg_2 zusammen) 248° ; Eutektikum Sn, α - und β -Mischkristalle (33% Mg, 67% Pb; fällt praktisch mit dem binären Eutektikum Mg u. PbMg_2 zusammen) 467° . — Die Grenzkurve für Pb u. α -Mischkristalle zeigt ein Maximum bei 1,0% Mg, 2,5% Sn, 96,5% Pb und 300° , die Grenzkurve für α - und β -Mischkristalle ein Maximum bei q .

Die mkr. Unters. bestätigte die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Schlüsse. Die Legierungen aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $\text{SnMg}_2 \longleftrightarrow \text{PbMg}_2$ waren von vielen großen Poren durchsetzt, sehr spröde und brüchig u. oxydierten sich schnell an feuchter Luft, ebenso wie die beiden reinen Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 367–416. 31/7. [18/5.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.) GROSCHUPF.

Robert S. Williams, Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn, des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei. Zur thermischen Analyse nach TAMMANN wurden gleiche Volumina der Mischungen (ca. 20 g) unter N_2 (meist in Porzellanröhren) im elektrischen Ofen

zusammengeschmolzen. Die Temperaturen sind auf die FF. des Sn (231,9), Pb (326,9), Sb (630,6), Cu (1084,0), Ni (1451,0°) bezogen.

Sb-Mn-Legierungen. Sb und Mn mischen sich im fl. Zustande in allen Verhältnissen und geben zwei (silbergraue) Verb., Sb_2Mn , (Härte 2—3), u. $SbMn$, (Härte 3—4; wird von 10%ig. $FeCl_3$ -Lsg. stärker angegriffen u. stärker gelb gefärbt als die andere Verb.). Sb_2Mn bildet mit Sb Mischkrystalle von 50—60 At.-% Mn; der gesättigte Mischkrystall mit 50 At.-% Mn krystallisiert bei 577° (17,8 At.-% Mn) eutektisch mit Sb, der Mischkrystall mit 60 At.-% zers. sich beim Erhitzen bei 852° in den gesättigten Mischkrystall mit 65 At.-% Mn der Verb. $SbMn$, und Schmelze. $SbMn$ schmilzt unzers. bei 919°, nimmt sowohl Sb als auch Mn auf unter B. von Mischkrystallen mit 65—69 At.-% Mn; der Mischkrystall mit 69 At.-% Mn krystallisiert bei 899° (72,7 At.-% Mn) eutektisch mit Mn.

Nach HEUSLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 280; C. 1904. I. 1181) bilden Sb und Mn magnetisierbare Legierungen. Vf. fand die stärkste magnetische Permeabilität bei der Legierung der Zus. $SbMn_2$; die Verb. Sb_2Mn ist etwas weniger magnetisierbar. Nach der Methode von TAMMANN (cf. GUERTLER u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 359; C. 1905. I. 215) fand Vf., daß die Temperatur, bei der die Permeabilität beim Erhitzen verschwindet u. beim Abkühlen wieder eintritt, für $SbMn$, bei 250—260° und für Sb_2Mn , bei 320—330° liegt, und durch die isomorphe Beimischung von Sb, bezw. Mn anscheinend nicht verändert wird. Eine Verb. $MnSb$, der WEDEKIND (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 850; C. 1906. I. 124; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 412; C. 1907. I. 936; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1259; C. 1907. I. 1566) die Magnetisierbarkeit zuschrieb, existiert nicht.

Sb-Cr-Legierungen. Die Cr-reicheren Legierungen (von 70 At.-% Cr ab) mußten in Magnesiagefäßen zusammengeschmolzen werden, da geschmolzenes Cr Porzellan angreift. Die Schutzröhren des Thermoelementes wurden mit Pt-Blech und einer Magnesiaschicht (cf. LEVIN u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 136; C. 1905. II. 1316) umgeben.

Cr und Sb mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen u. bilden zwei Verb., Sb_2Cr (silberweiß, außerordentlich spröde, wird von verd. SS. wenig angegriffen u. gelb gefärbt; Härte 2—3; zers. sich beim Erhitzen bei 675° in $SbCr$ und Schmelze mit 10,8 At.-% Cr), u. $SbCr$ (Bruch dunkelgrau, kann zwischen den Fingern zerdrückt werden, wird von verd. SS. leicht angegriffen und schwarz gefärbt; Härte 3—4; F. ca. 1111°). Eutektikum Sb_2Cr und Sb (4,5 At.-% Sb) 620°. $SbCr$ u. Cr bilden miteinander Mischkrystalle mit einer Lücke von 52,5 bis 94/95 At.-% Cr (Eutektikum 1098° und 58 At.-% Cr).

Die Legierungen sind alle sehr spröde und zwischen 40 u. 85 At.-% Cr kaum zu polieren; zur mkr. Unters. wurden sie mit verd. HNO_3 geätzt.

Sb-Sn-Legierungen. Sb u. Sn (wurden in Glasröhren zusammengeschmolzen) mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und bilden miteinander drei Reihen von Mischkrystallen, von 0 bis ca. 8, von 49,8—52,8 und von 90 bis 100 At.-% Sb. Das Endglied der ersten Reihe (mit 8 At.-%) zers. sich beim Erhitzen bei 243° in den Mischkrystall mit 49,8 At.-% (kann wegen seiner einfachen Zus. auch als chemische Verb. $SbSn$ aufgefaßt werden) und Schmelze (ca. 8 At.-%), ebenso der Mischkrystall mit 52,8 At.-% bei 420° in den Mischkrystall mit 90 At.-% und Schmelze (49,8% Sb). Den von REINDERS (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 113; C. 1900. II. 709), sowie von GALLAGHER (Journ. of Physical Chem. 10. 93; C. 1906. I. 1690) angegebenen kleinen thermischen Effekt bei 310, bezw. 313 u. 319° konnte Vf. selbst mit 130 g Legierung nicht wahrnehmen. Zur mkr. Unters. wurden die Schiffe von 0—20 At.-% Sb mit verd. HCl , die übrigen mit 10%ig. alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. geätzt. Zuletzt wird noch gezeigt, daß die von REINDERS u. von GALLAGHER

gegebenen Diagramme nicht in jeder Hinsicht den vom Vf. ermittelten Tatsachen gerecht werden.

Sb-Si-Legierungen. Verbb. sind nicht vorhanden. Die Schmelzkurve fällt mit abnehmendem Si-Gehalt langsam vom F. des Si, bis etwa 6% Si und 1200°, um dann steil zum F. des Sb herabzufallen. Primär scheiden sich Mischkrystalle von Si (gesättigter ca. 1,0% Sb) ab; der Rest krystallisiert erst beim F. des Sb u. muß praktisch reines Sb sein.

Bi-Si-Legierungen. Si u. Bi sind beim F. des Si nicht miteinander mischbar. Si bildet die leichtere Schicht; Bi ist in ihr nicht nachweisbar. Bei 1414° lösen sich nicht mehr als 20% Si in Bi; die geringe (ca. 3°), vom Vf. gefundene Erniedrigung des F. des Bi durch Si-Zusatz kann auch von den Verunreinigungen des Si herrühren.

Bi-Cr-Legierungen. Die gegenseitige Löslichkeit der geschmolzenen Metalle ist beim F. des Cr so gering, daß sie nicht festgestellt werden konnte.

Mn-Sn-Legierungen. Mn und Sn mischen sich im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen u. bilden die Verbb. SnMn_2 , SnMn , und SnMn . Mn krystallisiert nicht rein, sondern als Mischkrystall mit einem Gehalt bis zu 4 Atom-% Sn. Bei 989° setzt sich der gesättigte Mischkrystall mit der restierenden Schmelze in die Verb. SnMn_2 (Härte 4—5) um, diese bei 898° in SnMn , (Härte 3—4; beide Verbb. sind in der Farbe poliertem Stahl ähnlich) und die letztere bei 541° in die Verb. SnMn (silberweiß; infolge von Umhüllungen der primär ausgeschiedenen Verbb. findet die Umsetzung nicht vollständig statt; die Formel ist infolge dessen nicht sicher erwiesen). Beim Schleifen brechen die Krystalle von SnMn leicht heraus. Die Angreifbarkeit der Verbb. durch verd. HNO_3 nimmt ab von Mn zu SnMn . Für die mkr. Unters. wurden die Schiffe von 0—60 Atom-% Mn mit dem Dampf von konz. HNO_3 (Sn wird in Ggw. von SnMn , dunkelbraun gefärbt), von 60—80 mit FeCl_3 -Lsg., von 80 Atom-% ac mit verd. HNO_3 geätzt.

SnMn_2 ist polarmagnetisch (der Nordpol befand sich bald am oberen, bald am unteren Ende der Reguli), SnMn , schwach magnetisierbar, SnMn nicht merklich magnetisierbar.

Mn-Pb-Legierungen. Aus Schmelzen von 0—10% Pb scheidet sich primär Mn aus; der F. des Mn wird dabei von 1228 auf 1197° erniedrigt. Zwischen 10 und 88% Pb bei 1197° befindet sich im flüssigen Zustand eine Mischungslücke; es tritt Schichtenbildung ein. Wenn während der Krystallisation die Mn-reichere Schicht aufgezehrt ist, scheidet sich der Rest des Mn aus der Mn-ärmeren Schicht bis zum F. des Pb allmählich vollständig aus. Die Mn-Pb Legierungen sind nicht magnetisierbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 1—33. 7/8. [1/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.)

GROSCHUPF.

Organische Chemie.

J. Sand und F. Breest, *Zur chemischen Statistik und Kinetik der Quecksilberäthylenverbindungen.* Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Äthylen in wässrige HgCl_2 -Lsg., so tritt bald stark saure Rk. auf unter B. von *Quecksilberäthanolchlorid* (vgl. SAND, LIEBIGS Ann. 329. 135; C. 1903. II. 1413). Übergießt man andererseits das Äthanolchlorid mit konz. HCl , so entsteht unter Aufbrausen C_2H_4 . Beide Rkk. verlaufen gleichseitig bis zu einem Gleichgewichtszustand nach dem Schema:



Dieses Gleichgewicht wird von den Vff. untersucht, und zwar zunächst, indem die Zunahme der Leitfähigkeit von HgCl_2 -Lsg. beim Einleiten von C_2H_4 vom dem

kleinen, der Hydrolyse von HgCl_2 entsprechenden Anfangswert bis zu dem dem obigen Gleichgewicht entsprechenden konstanten Maximalwert verfolgt wird. Aus diesem Wert lassen sich die Endkonzentrationen berechnen, indem die Komplexbildung zwischen HgCl_2 und Cl' passend berücksichtigt wird. Es wird so die Gleichgewichtskonstante der obigen Rk. (von links nach rechts gelesen) bei 25° zu $k = \frac{1}{\alpha} \cdot 2,81 \cdot 10^{-7}$ bestimmt, worin α die molare Konzentration des Äthylens beim Partialdruck 1 mm Hg ist.

Die Gleichgewichtskonstante wird von der anderen Seite her, durch Zers. von Quecksilberäthanolchlorid mit HCl in geschlossenen Gefäßen, durch Messung der Drucksunahme während des Ablaufes der Rk. zu $k = \frac{1}{\alpha} \cdot 1,28 \cdot 10^{-7}$ bei 25° gemessen. Die beiden k -Werte stimmen der Größenordnung nach gut überein.

Die gefundenen Leitfähigkeitskurven geben auch Werte für die Geschwindigkeit der Rk., woraus sich Schlüsse auf die Reaktionsordnung ziehen lassen. Es könnte sein, daß die Rk. der B. von Äthanolsalz dimolar, die Gegenrk. monomolar verläuft, oder daß die Hauptrk. trimolar, die Gegenrk. dimolar vor sich geht. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten erlauben die bisherigen Verss. aber nicht.

Was die Nebenrk. zwischen Quecksilberchlorid und Salzsäure anbelangt, die bei den obigen Verss. berücksichtigt werden mußte, zeigen die Vff., daß die Ansicht SHERILLS (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 705; C. 1904. I. 571), daß diese Rk. nach dem Schema $\text{HgCl}_2 + 2\text{Cl}' = \text{HgCl}_4$ erfolgt, unrichtig ist, daß vielmehr die Komplexbildung nach der Gleichung $\text{HgCl}_2 + \text{Cl}' = \text{HgCl}_2'$ vor sich geht. Aus den Messungen SHERILLS selbst läßt sich dies bestätigen und die Gleichgewichtskonstante dieser Komplexbildung zu $K_1 = 11,5$ (25°) ableiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 424—43. 11/6. München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) BRILL.

Louis Henry, Über die Synthese des sekundären Isoamylalkohols, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$. Läßt man Isobutylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$, auf CH_3MgBr in Ggw. von Ä. einwirken, so erhält man an Stelle des erwarteten primären oder tertiären A. den sekundären Isoamylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$, Kp. $113-114^\circ$, in einer Ausbeute von 80%. Allem Anschein nach lagert sich also das Isobutylenoxyd in Ggw. der Organomagnesiumverb. zuvor in den isomeren Isobutylaldehyd um. — Die B. des sekundären Isoamylalkohols aus Monobromacetyl bromid, bezw. Monochloracetylchlorid und Zinkmethyl nach WINOGRADOW und BOGOMOLEZ läßt sich nunmehr wie folgt erklären: Die COBr -, bezw. COCl -Gruppe reagiert zuerst auf die Zinkverb. unter B. des Komplexes $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OZnCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, beziehungsweise $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OZnCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; hierauf bildet die CH_3Br -, bezw. CH_2Cl -Gruppe mit dem v. Komplex COZnCH_3 vorübergehend Isobutylenoxyd, welches sogleich mit dem Zinkmethyl unter B. des sekundären Isoamylalkohols weiter reagiert.

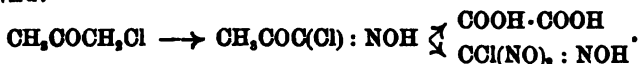
Die B. des Isobutylenoxyds u. dessen Einw. auf CH_3MgBr (B. von sekundärem Isoamylalkohol) läßt sich in einer einzigen Operation ausführen, wenn man Monochloraceton auf 2 Mol. CH_3MgBr einwirken läßt, doch verläuft die Rk. nicht sehr glatt. — Aus Monochloracetylchlorid und 3 Mol. CH_3MgBr in Ggw. von Ä. entsteht bei genügend langer Einw. ebenfalls sekundärer Isoamylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 21—25. [17.*]) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, Über das Tetramethyläthylenoxyd. Vf. zeigt an einigen vorläufigen Verss., mit welchen Schwierigkeiten die Darst. von reinem Tetramethyläthylenoxyd verbunden ist. Studiert wurde ein Prod., welches durch Sättigen von wasserfreiem Pinakon mit trockenem HCl -Gas u. Dest. des gebildeten Chlorhydrins über KOH erhalten worden war. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 586—90. 5/6. [3/5.] Gent.) DÜSTERBEHN.

XI. 2.

61

G. Ponzio, *Über die Chlormethylnitrolsäure*. Entgegen GLUTZ (Journ. f. prakt. Ch. 1. 141 [1870] und BARBAGLIA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 321; 7. 467) erhielt Vf. bei Einw. von HNO_3 auf reines Monochloraceton neben Oxalsäure eine von Chlorisonitrosoaceton verschiedene Verb. CHClO_2N , die sich als *Chlormethylnitrolsäure*, $\text{CCl}(\text{NO}_2) : \text{NOH}$, erwies. Zur Darst. dieser S. werden 20 g Monochloraceton und 50 g HNO_3 , D. 1,48, in einem 1500 ccm-Kolben am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt (Ausbeute 6–7 g S.). Auch unter den verschiedensten Bedingungen wurde die B. von Chlorisonitrosoaceton nicht beobachtet. Letzteres (4 g) geht beim 15–20 Minuten langen Erhitzen mit 10 g HNO_3 , D. 1,48, im Wasserbade ebenfalls in Chlormethylnitrolsäure über, so daß also anzunehmen ist, daß bei Einw. von HNO_3 auf Monochloraceton sich Chlorisonitrosoaceton intermediär bildet, das von der überschüssigen HNO_3 sofort weiter in Oxalsäure und Chlormethylnitrolsäure gespalten wird:



Chlormethylnitrolsäure, $\text{CCl}(\text{NO}_2) : \text{NOH}$, gelbliche, oft mehrere cm lange Nadeln (aus Chlf.), F. 101° unter Zers. und Entw. roter Dämpfe, in zugeschn. Gefäßen haltbar, an der Luft sich allmählich zers. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Essigsäure 128 und 124, ber. 124,5, all. in k. Ä. und Eg., swl. in k. Chlf., CCl_4 u. Bzl., unl. in PAe., mit W. sich in CO_2 , HCl und N_2O zers., auch in verd. Alkalien und Erdalkalien zerfallend, in Ggw. von SS. ziemlich beständig; so kann eine Lsg. in verd. HNO_3 bis zum Kochen erhitzt werden, doch tritt bei längerem Kochen auch mit HCl Zers. ein. Reagiert nicht in äth. Lsg. mit AgNO_3 und macht aus Silberbenzoat Benzoesäure frei. (Gas. chim. ital. 37. II. 40–48. 27/7. [April] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio u. G. Charrier, *Über die Brommethylnitrolsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. von Bromisonitrosoaceton, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{Br}) : \text{NOH}$, werden gleiche Vol. von Aceton u. HNO_3 , D. 1,4, unter Wasserkühlung vorsichtig mittels einer bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Pipette mit 10–12 Tropfen HNO_3 , D. 1,52, versetzt, nach einigen Tagen nach Zusatz des gleichen Vol. W. mit Ä. extrahiert und der Ä.-Rückstand mit dem gleichen Vol. HBr , D. 1,94, unter Eiskühlung behandelt (Ausbeute 40 g aus 100 g Aceton). Weiße Prismen, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}$ (aus Bzl.), F. 123 bis 124° , ll. in A. und Ä., l. in W., swl. in k., ll. in w. Bzl. u. Chlf., unl. in PAe. Liefert mit der gleichen Menge HNO_3 , D. 1,48, beim $\frac{1}{4}$ -ständigen Erhitzen auf dem Wasserbade etwa 10% *Brommethylnitrolsäure*, 50% *Dibromdinitromethan*, Oxalsäure und Spuren von *Tetrabromkohlenstoff*. Es ist wohl anzunehmen, daß ein Teil der Brommethylnitrolsäure von der überschüssigen HNO_3 in Monobromdinitromethan, $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$, umgewandelt wird, das sich bekanntlich von selbst, besonders bei Ggw. von SS., in Dibromdinitromethan, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$, dem Hauptprod. der obigen Rk., und in CBr_4 verwandelt. Da man nun vom Dibromdinitromethan mittels alkoh. KOH leicht das K-Salz des Monobromdinitromethans, $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$, erhalten kann, so bietet die Rk. zwischen Bromisonitrosoaceton und HNO_3 ein gutes Verf. zur Darst. von $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ und $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$ dar. — *Brommethylnitrolsäure*, $\text{CBr}(\text{NO}_2) : \text{NOH}$. Gelbliche Nadeln (aus Chlf.), F. 93° unter Entw. roter Dämpfe, weit weniger stabil als die entsprechende Chlorsäure, selbst im trockenen Vakuum nur einige Tage haltbar und an feuchter Luft einen stechenden Geruch annehmend. Unl. in PAe., all. in k. Ä. und A., wl. in k. Bzl. und Chlf., aus Chlf. nur unter baldiger Eiskühlung nach vorherigem Erhitzen auf 50° umkrystallisierbar; in W. sich zu CO_2 , HBr und N_2O zers. L. in verd. Alkalien unter Rotfärbung und Zers., in SS. dagegen ziemlich beständig. — *Dibromdinitromethan*, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$, schwach gelbliches Öl mit

stechendem Geruch, mit Dämpfen flüchtig. — *K-Salz des Monobromdinitromethans*, $\text{CBrK}(\text{NO}_2)_2$, gelbe, glänzende Prismen (aus sd. W.). (Gas. chim. ital. 37. II. 99 bis 104. 27/7. [Juni.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

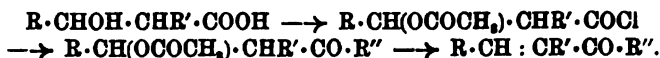
Marcel Delépine, *Über das Äthylidenimin (Aldehydammoniak) und das Hexäthylidentetramin*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 590—95. 5/6. — C. 1907. II. 33.)

DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler und B. Reis, *Über die Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf Chloralhydrat*. Ausgangspunkt der Unterss. war die in der Literatur (vgl. SCHAEER-ZENETTI, Anl. z. analyt.-chem. Übungsarb. 8. 93) zu findende Angabe, daß Chlf. beim Erhitzen mit gebr. Magnesia und W. nicht zers. werde, während Chloral durch diese Behandlung Chlf. und ameisensaures Mg bilde. Die Vf. stellen fest, daß Chlf. weder in der Kälte, noch bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade angegriffen wurde, wenn man es der Einw. eines Gemisches von MgSO_4 und Kalilauge oder anstatt dessen von gebr. Magnesia und W. aussetzte. In derselben Weise mit Chloralhydrat angestellte Verss. ergaben, daß die Resultate von Zeit u. Temperatur sehr abhängig sind, so daß das Verf. für eine quantitative Chloralbest. nicht in Frage kommt. Bei der Zers. des Chlorals durch das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tritt außer der zu Chlf. und Formiat führenden Hauptrk. noch eine Nebenrk. auf, die mehr Alkali verbraucht, als die Hauptrk., und CO und Cl' bildet (vgl. BELAHOUBEK, C. 98. I. 598). (Apoth.-Ztg. 22. 678—79. 14/8. Straßburg i. Els. Pharmaceut. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

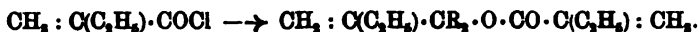
A. E. Arbusow, *Über die Darstellung von Ketonacetalen*. (Vorläufige Mitteilung.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von KEITTEr, HESS (S. 683) über aliphatische Orthoketonäther und Orthosäureester, teilt Vf. kurz seine bisherigen Erfahrungen über die Darst. von Acetalen durch Einw. von Orthoameisensäureester auf Ketone mit. — Aus Orthoameisensäureester, A. u. Aceton erhält man neben Ameisensäureäthylester, HCOOC_2H_5 , Kp. 54,5—55,5°, den intensiv pfefferminsiert riechenden Orthoacetonäthyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Kp. 114—115°. Derselbe entsteht auch aus Orthoameisensäureester und Aceton bei Ggw. geringer Mengen H_2SO_4 . — Acetophenonacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Acetophenon, Orthoameisensäureester u. A.; Kp.₁₇. 103,5—104°. — Monochloracetonalacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, aus Chloraceton, Orthoameisensäureester, A. und wenig konz. H_2SO_4 . Fl. von angenehmem Geruch; Kp.₁₅. 57°; Kp. 162—163°; D₄¹⁵. 1,0002. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3301—4. 20/7. [11/7.] Nowo Alexandria. Chem. Lab. d. Landw. Inst.)
STELZNER.

E. E. Blaise u. M. Maire, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organometall-derivate des Zinks*. Ungesättigte, α, β -acyclische Ketone. Zur Darst. der ungesättigten α, β -acyclischen Ketone geht man von den β -Oxysäuren aus, welche man durch Kondensation der α -halogensubstituierten Fettsäureester mit Aldehyden oder Ketonen in Ggw. von Zn erhält, acetyliert sie, falls die Alkoholgruppe eine primäre oder sekundäre ist, behandelt das Acetylderivat mit Thionylchlorid, läßt das gebildete Säurechlorid auf die gemischte Organozinkverb. einwirken und verseift die resultierenden β -acetoxylierten Ketone:



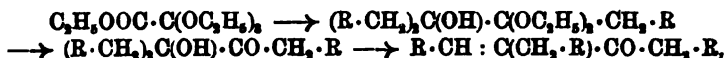
Ist die Alkoholgruppe der Oxysäure eine tertiäre, so geht die S. bei der Acetylierung in die korrespondierende ungesättigte S. über; das Chlorid dieser ungesättigten S. reagiert in diesem Falle mit der gemischten Organozinkverb. unter B. des korrespondierenden ungesättigten Ketons. In den anderen Fällen ist dieses

nicht der Fall; wenn die Kohlenstoffkette nicht genügend substituiert ist, wird die Säurechloridgruppe durch die Organosinkverb. in eine tertiäre Alkoholgruppe verwandelt, welche das vorhandene Säurechlorid esterifiziert:



Die Konstitution der intermediär entstehenden acetoxylierten Ketone scheint nicht die n. zu sein.

Ungesättigte acyclische Ketone bilden sich auch bei der Einw. der Organomagnesiumverbh. auf den Semiorthooxalsäureester u. den β -Äthoxycrotonsäureester. Im ersteren Falle verläuft die Rk. im erwarteten Sinne:



doch sind 5 Mol. der Organomagnesiumverb. erforderlich, ferner entstehen nur Ketone von einem gewissen Typus, u. endlich ist das Ausgangsmaterial schwer zu beschaffen. Im zweiten Falle verläuft die Rk. in anormaler Weise, indem nur ein Mol. der Organomagnesiumverb. auf die Estergruppe reagiert und diese in eine Ketongruppe verwandelt, während ein zweites Mol. die Äthoxylgruppe gegen eine Alkylgruppe ersetzt:



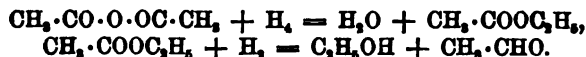
Die Ausbeuten sind im letzteren Falle nicht gut, auch bildet sich eine beträchtliche Menge von Polymerisationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 73—75. [1/7.*])

DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der Säureanhydride der Methanreihe*. Wird *Essigsäureanhydrid* zusammen mit überschüssigem H über reduziertes, auf 180° erhitztes Ni geleitet, so spaltet es sich zunächst in 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Essigsäure:



Der größte Teil des Aldehyds wird sodann zu A. reduziert, wofür letzterer sich teilweise zu Äthylacetat esterifiziert, wobei das freiwerdende W. einen entsprechenden Teil des Anhydrids in Essigsäure verwandelt. Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung der Rk. besteht in der Annahme, daß nur eine der beiden CO-Gruppen des Anhydrids reduziert und der entstehende Ester weiter z. T. in A. u. Aldehyd zerlegt wird:

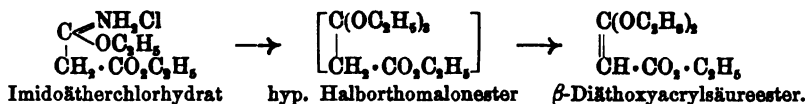


Die letztere Erklärung ist deshalb unannehmbar, weil *Äthylacetat* sich beim Überleiten über 180—200° h. Ni noch nicht merklich verändert, bei höherer Temperatur aber völlig unter B. gasförmiger Prodd. gespalten wird. — Das Ni wird übrigens durch die Essigsäure in keiner Weise angegriffen.

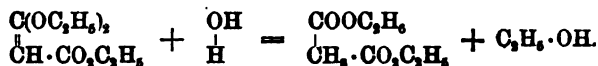
Die übrigen von den Vf. studierten Anhydride verhielten sich dem *Essigsäureanhydrid* völlig analog, indessen nahm die Estermenge mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, die Alkoholmenge zu. So lieferte das *Isovaleriansäureanhydrid*, Kp. 212°, nur sehr wenig *Isovaleriansäureisomylester*, Kp. 190°, u. *Isovaleraldehyd*, Kp. 92°, dagegen in der Hauptsache *Isovaleriansäure*, Kp. 176°, u. *Isoamylalkohol*, Kp. 131°. — Kupfer wirkt bei 200—210° wie das Ni, aber langsamer. Ebenso wird das Cu durch die Rk. sehr viel rascher angegriffen, als das Ni. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 18—21. [1/7.*])

DÜSTERBEHN.

H. Reitter u. A. Weindel, *Versuche zur Darstellung von Orthosäureestern*. Vf. haben das Studium der Orthosäureester (vergl. S. 683) auch auf die *mehrbasischen Säuren* ausgedehnt. Bei Vers., vom *Cyanessigsäureäthylester* über dessen *Imidoätherchlorhydrat* zum *Halborthomalonester* zu gelangen, erhielten sie eine Substanz, die vorläufig als *β -Diäthoxyacrylsäureester* angesprochen wird:



Imidoätherchlorhydrat des Cyanessigsäureäthylesters, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}$, aus Cyanessigester, A. und HCl. Die reine Substanz riecht angenehm u. ist im Exsiccator ohne Zers. haltbar. — Durch 14-tägige Einw. von A. entsteht daraus *β -Diäthoxyacrylsäureester* (?), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, ziemlich stark lichtbrechende Fl., wird beim Stehen schwach grünlichgelb; Kp_{12} , 127,8—128,2°; D^{20} , 1,0350. Für die angenommene Konstitution spricht das Verhalten des Körpers gegen Br und W. 1 Mol. Br wird glatt addiert, ein zweites führt unter HBr-Abspaltung zum *Dibrommalonsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$; Kp_{14} , 126—131°; Kp , 246—250°. — Durch Einw. von W. entstehen *Malonsäureäthylester* und Alkohol:



Zur Umsetzung ist 2-tägiges Schütteln erforderlich. Kp_{12} , 88—89°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3358—61. 20/7. [8/7.] Köln. Chem. Inst. d. Handelshochsch.)

STELZNER.

E. Jungfleisch u. M. Godchot, *Über die Diglykolsäure und ihre Homologen*. (Vgl. S. 136.) *Diglykolsäurediäthylester*, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus 1 Mol. der Na-Verb. des Glykolsäureäthylesters und 1 Mol. Monochloressigester in Ggw. von A., Kp_{20} , 129—130°, liefert bei der Verseifung die bereits von HEINTZ dargestellte Diglykolsäure. — *Methyldiglykolsäurediäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus der Na-Verb. des Glykolsäureesters u. α -Brompropionsäureester oder aus der Na-Verb. des Milchsäureesters u. Chloressigesters, Kp_{20} , 122—125°, unl. in W., D^{20} , 1,0743. Durch Verseifung dieses Esters in der l. c. angegebenen Weise erhält man die freie *Methyldiglykolsäure*, die beim langsamen Konsentrieren der sirupösen Lsg. krystallisiert; F. ca. 30°, äußerst hygroskopisch, ll. in A. u. A., wl. in Bzl. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in W. ll., in A. unl. Die S. verliert beim Erhitzen, selbst im Vakuum, W. unter teilweisem Übergang in das Anhydrid.

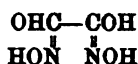
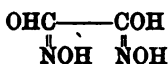
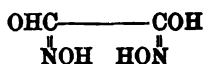
Leichter und glatter erhält man das *Anhydrid*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$, durch Erhitzen der trockenen S. mit überschüssigem Acetylchlorid; sirupöse Fl., Kp_{20} , 122 bis 125°, D^{20} , 1,2729, regeneriert in Berührung mit W. die Methyldiglykolsäure.

Bei längerer Einw. von konz. wss. NH_3 auf den Methyldiglykolsäurediäthylester geht dieser allmählich in Lsg.; wird die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 eingedunstet, so hinterbleibt das *Diamid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, kleine Prismen aus A. + Aceton, F. 126°, ll. in W., geht beim Erhitzen auf 150° unter Verlust von NH_3 in unreines *Methyldiglykolsäureimid* über. Letzteres erhält man in der Form einer harten, durchscheinenden, glasigen M., wenn man trocknes NH_3 -Gas auf eine Benzollsg. des Methyldiglykolsäureanhydrids einwirken läßt.

Der Dilactylsäurediäthylester (l. c.) löst sich allmählich in k. konz. wss. NH_3 u. verwandelt sich dabei in das *Dilactylsäurediamid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, breite, dünne Tafeln aus A. + Ä., F. 156°, ll. in W. und A., wl. in Ä. und Bzl. Beim Erhitzen auf 160—170° geht das Diamid unter Verlust von NH_3 in

das korrespondierende *Dilactylsäureimid*, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}$, farblose, voluminöse Prismen aus Bzl., F. 122°, l. in W. u. A., swl. in Ä., über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 70—73. [1/7.*]) DÜSTERBEHN.

Vincenzo Paolini, *Über eine neue Oxalhydroxamsäure*. Die Theorie von HANTZSCH und WERNER sieht die Möglichkeit von drei stereoisomeren Oxalhydroxamsäuren der Formeln:



voraus. Durch Einw. der PILOTYSchen S. $\text{C}_2\text{H}_8\text{SO}_2\text{NHOH}$ auf Glyoxal gelang es Vf., eine neue, von den zwei bisher bekannten verschiedene Oxalhydroxamsäure darzustellen.

Experimenteller Teil. Zu einer wss. Lsg. von $\frac{1}{2}$ g Glyoxal fügt man 3 g PILOTYSche S. und nach dem Abkühlen tropfenweise 25 ccm einer doppelt n. KOH. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade neutralisiert man die vollständig abgekühlte Lsg. genau mit Essigsäure u. fügt eine gesättigte Kupferacetatlsg. hinzu. Das so bereitete Kupfersalz, $\text{C}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ausbeute 80% des Glyoxals), grüner, voluminöser Nd., verliert im Vakuum über H_2SO_4 3 Mol. H_2O u. erleidet auch bei 110° keine weitere Zers.; wl. in W. und Essigsäure, wl. in verd. HCl und H_2SO_4 , mit konz. HNO_3 sich zers. Die aus dem Cu-Salz in absolut alkoh. Lsg. durch H_2S gewonnene freie Säure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4\text{N}_2$, weiße, glänzende Blättchen (aus alkoh. Lsg. durch Ä.), F. 82—83°, bei 90° sich zers., bei schnellerem Erhitzen auf dem Platinblech explodierend, ist hygroskopisch und unterscheidet sich von den zwei bekannten Isomeren durch ihre große Löslichkeit in W., durch ihren verhältnismäßig niedrigen F. und durch ihre Nichtfällbarkeit mit Ca-, Ba-, Zn- u. Ag-Salzen. Die wss., sauer reagierende Lsg. gibt mit FeCl_3 eine Rotfärbung und liefert bei ganz kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Zusatz von H_2SO_4 , Hydroxylamin und Oxalsäure (Gaz. chim. ital. 37. II. 87—91. 27/7. [29/5.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Frank Tutin, *Die Reaktion zwischen Methylenchlorid und Natriummalonester*. Bei der Synthese des Propantetracarbonsäureesters aus Methylenchlorid und Natriummalonester (PERKIN, PRENTICE, Journ. Chem. Soc. London 59. 991) wurden folgende Beobachtungen gemacht: Das Gemisch von 64 g Malonester, 9,2 g Na in 200 ccm A. gel. und 17 g Methylenchlorid wird in Seltersflaschen 2 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Beim Fraktionieren des abdestillierten A. wird die Hälfte des angewandten CH_2Cl_2 zurückgewonnen; die nach Zusatz von Wasser mit Ä. ausgezogene Ester werden bei 80 mm fraktioniert, die Hälfte derselben ist unveränderter Malonester, die Ausbeute an Propantetracarbonsäureester, Kp_{760} 244°, betrug nie mehr als 20%, während PERKIN und PRENTICE ca. 60% vom Kp_{760} 234—236° erhielten. Während des Ausätherns schied sich eine größere Menge des schon von PERKIN und PRENTICE beobachteten gelben Natriumsalzes ab. Aus der wss. Fl. fällt H_2SO_4 ein schweres Öl, aus welchem sich nach dem Entfernen des zum Ausziehen verwandten Ä. eine kristallisierte Substanz, Nadeln aus Essigester, F. 132°, abscheidet. Führt man die Synthese so aus, daß das Na nur in 150 ccm A. gel. wird, und mit den weiteren 50 ccm A. der Malonester vor dem Zusetzen verd. wird, so bleibt die B. des gelben Salzes aus, und aus dem mit H_2SO_4 gefällten Öl erhält man, neben der vom F. 132°, eine neue in Essigester unl. Substanz. Da auch hier Methylenchlorid und Malonester in größerer Menge unverändert blieben, so empfiehlt es sich, nach dem Neutralwerden des Gemisches noch einmal Natriumäthylat zuzusetzen u. zu erhitzen. GUTHZEIT u. DRESSEL (LIEBIGS Ann. 256. 171) haben Propantetra-

carbonsäureester in 84% Ausbeute erhalten, als sie Methylenchlorid durch das Jodid ersetzten und unter Rückfluß kochten. Erhitzt man das Jodid mit Natriummalonester in Druckflaschen auf 100°, so entsteht ein Prod., das zu fast gleichen Teilen aus Malonester und *Methylenmalonester* besteht, Propantetracarbonsäureester wurde nicht erhalten.

Das *gelbe Natriumsalz*, $C_{14}H_{21}O_6 \cdot CO_2Na$, bildet Blättchen aus A.; beim Zers. mit H_2SO_4 entsteht die fl. *Säure*, $C_{14}H_{21}O_6 = C_{14}H_{21}O_6 \cdot CO_2H$, welche einbasisch und monomolekular ist, $FeCl_3$ erzeugt eine tiefviolette Farbe. Kocht man das Na-Salz mit überschüssigem wss. KOH, so vertieft sich in der ersten halben Stunde die gelbe Farbe; an diesem Zeitpunkt kann man nach dem Ansäuern eine bei 305° schm. Säure mit Ä. extrahieren. Nach 5 stdgem. Kochen ist die Lsg. farblos; durch Ansäuern und Ausäthern erhält man die *Säure* $C_{14}H_{21}O_6 = C_6H_5(CO_2H)_4$, Krystalle aus Essigester, F. 138—139°. Die vierbasische S. ist gesättigt, muß also einen Ring enthalten, sie hat zwar denselben F. wie die cis-Cyclohexan-1,2,4,5-tetracarbonsäure (GREGORY, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 83. 787; C. 1903. II. 439) ist aber von dieser verschieden, denn ihr Ba- und Ca-Salz sind ll. in W. und ihr Anilinderivat, F. 224°, ist unl. in wss. Alkalien. Die B. der Säure, $C_6H_5(CO_2H)_4$, scheint nicht durch einfache Hydrolyse von $C_{14}H_{21}O_6 \cdot CO_2H$ zu erfolgen. — Die bei 132° schm. Substanz ist eine zweibasische *Säure* $C_{20}H_{29}O_{10} = C_{10}H_{24}O_6(CO_2H)_2$, flache Nadeln aus einem Gemisch von A. und Essigester, etwas mit Wasserdampf flüchtig; $FeCl_3$ erzeugt eine weinrote Farbe. Die Hydrolyse mit KOH liefert eine *Säure*, Tafeln aus A., F. 306° (Zers.). — Die in Essigester unl. Substanz bildet gelbe, fast völlig unl. Nadeln, welche sich beim Erhitzen orange färben und sich über 295° zers. Beim Kochen mit Na_2CO_3 geht sie in Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen das *Natriumsalz* $C_{20}H_{29}O_{10}Na_2 + 6H_2O$ in weißen Nadeln abscheidet; $C_{20}H_{29}O_{10}K_2$ ist unl. in W. und wird aus Eg. umkrystallisiert. Die *Säure* dieser Salze, $C_{20}H_{29}O_{10}$, erhält man durch Auflösen in w. konz. HCl und sofortiges Fällen mit W., Blättchen aus Essigester, F. 200°; $FeCl_3$ erzeugt eine rotbraune Färbung. (Proceedings Chem. Soc. 23. 158. 18/6. Journ. Chem. Soc. London 91. 1141—46. Juli. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

René Locquin, *Spaltung der α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure in ihre beiden optischen Antipoden (I.)*. (Vgl. BOUVEAULT und LOCQUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 115; C. 1905. II. 615; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 965; C. 1906. II. 1829.) Die Spaltung gelang nach vielen vergeblichen Vers. auf dem von E. FISCHER und O. WARBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3997; C. 1906. I. 186) für das Leucin angegebenen Wege durch Formylierung der Aminosäure, Überführung des Formylderivates in die Brucinsalze und Trennung der letzteren durch fraktionierte Krystallisation. Zuerst wurde versucht, den Aminoester zu formylieren und nachher die Estergruppe zu verseifen, doch spaltete sich selbst beim Erhitzen mit W. auf 165—175° zugleich auch die Formylgruppe wieder ab. — *α -Formylaminomethyläthylpropionsäureäthylester*, $C_8H_{17}O_5N = CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(NHCOH) \cdot COOC_2H_5$, durch 3—4 stündiges Erhitzen des Aminoesters mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge wasserfreier Ameisensäure auf 130°, Fl., Kp., 163°, D₄ 1,056. — Die Verseifung des *rac. α -Aminomethyläthylpropionsäureäthylesters* zur freien S. erfolgt am besten durch 4—5 stündiges Erhitzen mit der 7—8-fachen Menge W. auf 170°. Die Formylierung der S. wurde genau nach den Angaben von FISCHER u. WARBURG ausgeführt.

Die Vereinigung der *α -Formylaminomethyläthylpropionsäure* (l. c.) mit Brucin hat in stark konz., alkoh. Lsg. zu erfolgen; am besten löst man 28 g S. in 100 g absol. A. und gibt die Fl. zu einer w. Lsg. von 65 g Brucin in 650 g absol. A. Beim Abkühlen auf 0° krystallisieren etwa 42 g des Brucinsalzes der l-S. aus, wäh-

rend die Mutterlauge beim Konsentrieren im Vakuum das all. Brucinsalz der d-8. liefert. Die beiden Brucinsalze brauchen nicht weiter gereinigt zu werden; man zers. sie in üblicher Weise u. reinigt die beiden aktiven Formylaminosäuren durch Krystallisation aus W. Prächitige Krystalle, die unter vorherigem (154°) Sintern bei 156—157° (Hg-Bad) schm. Die Abspaltung der Formylgruppe wurde ebenfalls nach den Angaben von FISCHER u. WARBURG durch 10%ig. HCl bewirkt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 595—601. 5/6.) DÜSTERBEHN.

René Locquin, *Eigenschaften der optisch-aktiven α -Amino- β -methyläthylpropionsäuren und ihrer Derivate. Identifizierung mit dem Isoleucin von F. Ehrlich.* (Vgl. vorst. Ref.) *Aktive α -Formylamino- β -methyläthylpropionsäuren*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{NHCOH})\cdot\text{COOH}$, feine Nadeln aus W., prächtige, durchscheinende Krystalle aus A., F. 156—157° (Hg-Bad) unter vorherigem (154°) Sintern. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ der l-Säure nach zweimaliger Krystallisation aus W. = $-27^\circ 76'$ (in 10,06%ig. absol.-alkoh. Lsg.), der d-Säure nach zweimaliger Krystallisation aus W. = $+28^\circ 26'$ (in 9,04%ig. absol.-alkoh. Lsg.). Das Formylderivat des d-Isoleucins von EHRLICH zeigte folgende Konstanten. F. 156° nach vorherigem (154°) Sintern, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ nach einmaliger Krystallisation = $+25^\circ 41'$ (in 8,98%ig. absol.-alkoh. Lsg.). — *Aktive α -Amino- β -methyläthylpropionsäuren*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, kleine glänzende Blättchen aus W., Geschmack fade, schwach bitter, schm. unter Sublimation zwischen 280 u. 290°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ der l-Säure in 3,10%ig. wss. Lsg. = $-10^\circ 55'$, in 4,084%ig. salzsaurer Lsg. (20 g rauchende HCl + 80 g W.) = $-31^\circ 37'$, in 4,18%ig. salzsaurer Lsg. = (20 g HCl-Gas + 80 g W.) = $-40^\circ 86'$ der d-Säure in 3,08%iger wss. Lsg. = $+11^\circ 29'$, in 4,64%ig. salzsaurer Lsg. (20 g HCl-Gas + 80 g W.) = $+40^\circ 61'$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ des natürlichen Isoleucins von EHRLICH in 3,87%ig. wss. Lsg. = $+9^\circ 74'$, in 4,57%ig. salzsaurer Lsg., D. der HCl 1,094 = $+36^\circ 80'$.

Benzoylderivat der l- α -Amino- β -methyläthylpropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus Bzl., F. 118° (Hg-Bad), unl. in P.Ae., $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 7,04%ig. Lsg. in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH = $-26^\circ 03'$. Benzoylderivat des natürlichen d-Isoleucins von EHRLICH: F. 117° unter vorherigem (114°) Sintern, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 7,43%iger Lsg. = $+26^\circ 36'$. — *Benzolsulfonate der rac. u. d- α -Amino- β -methyläthylpropionsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, Derivat der rac. S., kleine Krystalle aus Bzl., F. 169°. Derivat der d-Säure, krystallisiert aus sd. Bzl. mit Krystallbenzol, welchem es an trockener Luft verliert, F. alsdann 149° (EHRLICH: 149—150°), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = $-11^\circ 63'$ (in 7,37%ig. Lsg. in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ des Benzolsulfonats des natürlichen d-Isoleucins von EHRLICH = $-12^\circ 04'$ (in 7,62%ig. Lsg.). — Die vom Vf. aus Methyläthylketon u. Acetessigester aufgebaute d- α -Amino- β -methyläthylpropionsäure ist demnach identisch mit dem von EHRLICH aus der Zuckerrübenmelasse isolierten natürlichen d-Isoleucin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 601—7. 5/6. Lab. f. org. Chem. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

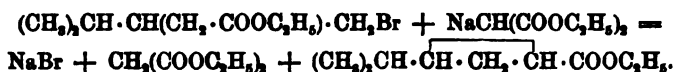
Orme Masson, *Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cyankalium.* Wasserstoffsuperoxyd und Cyankalium wirken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmetw. aufeinander ein; solange noch KCN vorhanden ist, findet keine O-Entw. statt, sondern es entsteht *Kaliumcyanat*, *Kalium-* und *Ammoniumcarbonat*; das letztere durch Hydrolyse des primär gebildeten Cyanats. $\frac{1}{6}$ des ursprünglich vorhandenen Cyanids wird durch Hydrolyse in Formiat und Ammoniak umgewandelt und der Oxydation entzogen. Die Oxydation verläuft, solange noch Cyanid anwesend ist, nach einer Geschwindigkeitsgleichung der 2. Ordnung. Setzt man nach Beendigung der Rk. noch einmal die Ausgangsstoffe, KCN und H_2O_2 , hinzu, so ist nunmehr der Reaktionsverlauf ein anderer, weil sich offenbar bisher unbekannte Zwischenprodd. bilden. Der Zusatz von KOH oder H_2SO_4 verlangsam

die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend, NH_3 dagegen hat wenig Einfluß. (Proceedings Chem. Soc. 23. 117—18. [22/3.*]) SACKUR.

G. Blanc, *Einwirkung einiger γ - und δ -Bromester auf die Cyanessig-, Malon- und Methylmalonsäureester. Bildung von Cyclopropan-carbonsäuren.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 879; C. 1905. II. 755.) Während die sich von den Lactonen des Typus I. ableitenden γ -Bromester $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ sich



mit den Na-Verbb. der Cyanessig-, Malon- oder Methylmalonester in normaler Weise kondensieren, tritt bei den γ -Bromestern $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ des Typus II. einfach Abspaltung von HBr unter B. eines Cyclopropan-carbonsäureesters ein:



2,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäureester, aus 3,3-Dimethyl- γ -brombuttersäureester und der Na-Verb. des Cyanessig-, Malon- oder Methylmalonsäureesters, Kp_{15} . 90° .

2,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$, Öl von stark hervortretendem Buttersäuregeruch, Kp_{10} . 100° , sehr beständig in der Kälte gegen KMnO_4 . Amid, Tafeln aus A., F. 177° , sl. in W. — 2,1-Isopropylcyclopropan-carbonsäureester,

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp_{10} . 95 — 100° . 2,1-Isopropylcyclopropan-carbonsäure, Öl von unangenehmem Buttersäuregeruch, Kp_{15} . 115° , beständig gegen KMnO_4 in der Kälte. Amid, Tafeln F. 166 — 167° . Anhydrid, Nadeln, F. 117° , l. in A., swl. in PAe. Diese S. ist wahrscheinlich identisch mit dem von IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 351; C. 1902. II. 106) aus Isoamylenbromid und Natriummalonester erhaltenen Prod. — Dimethyl-3,3-pentensäureester-4,5, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp. 90° , entsteht bei der Kondensation des Dimethyl-3,3- δ -bromvaleriansäureesters mit der Na-Verb. des Malon- oder Methylmalonesters in geringer Menge neben dem erwarteten Tricarbonsäureester. Dimethyl-3,3-pentensäure-4,5, Öl, Kp_{11} . 112 — 115° . Amid, F. 98° . Die S. wird bei -5° durch KMnO_4 in alk. Lsg. sofort in der Hauptsache zu α,α -Dimethylbernsteinsäure oxydiert, ein Tetramethylenring hat sich hier also nicht gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 78—80. [1/7*.]) DÜSTERBEHN.

John Theodore Hewitt u. Norman Walker, *Dibromaminoazobenzol*. Fügt man langsam 2 Mol. Brom, in dem doppelten Gewicht Eg. gel., zu einer Lsg. von 1 Teil Aminoazobenzol und $1\frac{1}{2}$ Teilen geschmolzenen Natriumacetats in 10 Teilen Eg., so scheidet sich Benzolaso-o-o-dibromanilin, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}_2$, ab, das nach dem Waschen mit verd. Essigsäure goldgelbe Nadeln aus Bzl. F. 168° (korr.) bildet. Es ist ll. in w. Aceton, KW.-stoffen oder Alkoholen; die rote Lsg. in h. konz. HCl wird durch W. dissiliert; ein Chlorhydrat von violetter Farbe wird aus Bzl. beim Einleiten von HCl gefällt, es zers. sich aber sehr leicht. Die Verb. ist identisch mit BERJUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1403). Dibromaminoazobenzol, F. 152° , dessen niedriger F. am Rohprod. bestimmt ist. Die Konstitution wurde durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit zu Anilin und 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin bewiesen. Dibromaminoazobenzol gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 137° . Die Dibenzoylverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, entsteht beim Kochen der Base mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid; man gießt in A. und kocht bis die M. krystallinisch wird; gelbe

Nadeln aus Bzl., F. 220°. — 2,6-Dibrom-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4N_2Br_2$, kann durch direkte Reduktion des 2,6-Dibrom-4-nitroanilins gewonnen werden, wenn man letzteres mit $3\frac{1}{2}$ Teilen krystallisierten Zinnchlorürs u. 8 Teilen konz. HCl $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß kocht, das sich beim Abkühlen abscheidende Zinndoppelsalz mit H_2S zers. und das Filtrat mit NH_3 fällt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 161. 18/6. Journ. Chem. Soc. London 91. 1138—41. Juli. East London College.) FRANZ

Paul Ehrlich und A. Berthelm, *Über p-Aminophenylarsinsäure*. Das unter der Bezeichnung „Atoxyl“ seit einigen Jahren im Handel befindliche Heilmittel hat sich als identisch erwiesen mit dem Na-Salz des von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences 56. I. 1172 [1863]) durch Erhitzen von arsensaurem Anilin erhaltenen „Orthoarsensäureanilids“. Die gleiche Ansicht wurde bereits von FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 332; C. 1907. I. 1806) ausgesprochen, der die Verb. $C_6H_4 \cdot NH \cdot AsO(OH)(ONa) + 2H_2O$ formulierte. Nach MOORE, NIERENSTEIN u. TODD (Biochem. Journ. 2. 324) enthält das Handelspräparat 3 Mol., nach Beobachtungen des Vfs. etwa 4 Mol. Krystallwasser. Durch seine Rkk. ist es als Mononatriumsalz der *p*-Aminophenylarsinsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, charakterisiert. Beim Erhitzen mit SS und Alkalien spaltet es kaum Anilin ab. Die primäre Aminogruppe läßt sich nachweisen durch Diazotieren des Atoxyls, sowie durch Darst. eines Acetylderivats. Ferner zeigt der Körper die charakteristischen Rkk. einer aromatischen Arsinsäure. Daß der Arsinsäurerest am Benzolkern sitzt, wird dadurch erwiesen, daß das Kondensationsprod. aus Atoxyl und β -Naphthochinonsulfosäure, ebenso wie die aus diazotiertem Atoxyl und basischen Komponenten erhaltenen Azofarbstoffe noch arsenhaltig und spielend leicht in Na_2CO_3 l. sind. Unter Einw. von HJ wird der Arsensäurerest glatt durch J ersetzt; das so entstehende *p*-Jodanilin beweist zugleich die *p*-Stellung des Säurerestes. — Wegen der analogen B. der Sulfanilsäure aus schwefelsaurem Anilin schlagen Vff. für die *p*-Aminophenylarsinsäure den Namen *Arsanilsäure* vor. Dieselbe läßt sich aus dem Handelsatoxyl durch HCl freimachen; sie ist ll. in Methylalkohol; wl. in A. und Eg.; fast unl. in Ä., Bzl. und Chlf. Die S. besitzt noch schwach basische Eigenschaften; $C_6H_4O_4Na_3 \cdot HCl$, l. in Methylalkohol und A.; wird durch Ä. daraus abgeschieden. — $Na \cdot C_6H_4O_4Na_3$, Krystallpulver; ll. in W. u. Methylalkohol; fast unl. in A.; krystallisiert aus W. mit 6 Mol. W., aus verd. A. mit 2 Mol. W.; das Handelsprod. hat ca. 4 Mol. W. — *Acetyl-p-aminophenylarsinsäure*, $C_6H_{11}O_4Na_3 = C_6H_4O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, Blättchen; besitzt kaum noch basische Eigenschaften; kann unverändert über 200° erhitzt werden; leicht verseifbar. — $Na \cdot C_6H_4O_4Na_3 \cdot 5H_2O$, Nadelchen; ll. in W. u. Methylalkohol; das aus wss. Lsg. mit A. gefällte Prod. hat 4 Mol. W. — Die diazotierte Arsansäure gibt mit β -Naphthylamin einen roten, krystallinischen Nd. des *Azofarbstoffs* $H_2O_4As \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot HCl$; all. mit roter Farbe in kalter Na_2CO_3 -Lsg.; wird daraus durch S. wieder abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3292—97. 20/7. [8/7.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. d. GEORG SPEYER-Hauses.) STELZNER.

Samuel Smiles u. Alexander William Bain, *Phenol-p-sulfoxyd*. Nach dem Verf. von SMILES u. LE ROSSIGNOL (Journ. Chem. Soc. London 89. 696; C. 1906. II. 112) erhält man aus Phenol u. Thionylchlorid *Phenol-p-sulfoxyd*, das verschieden ist von dem aus Rubbadin durch Kalischmelse neben Salicylsäure entstehenden (SCHALL, UHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1893). Das neue Phenol-p-sulfoxyd liefert mit Salicylsäure in Ggw. wasserentziehender Mittel ein Thetin. Zur Darst. des *Phenol-p-sulfoxyds* läßt man 25 g Thionylchlorid aus einem Tropftrichter unter Umschütteln langsam zu einer eiskalten Lsg. von 25 g $AlCl_3$ und 45 g Phenol in CS_2 fließen; nach 1-stdg. Stehenlassen zers. man das Prod. mit zerstoßenem Eis u. vertreibt Phenol und CS_2 mit Wasserdampf. Der Inhalt des Kolbens wird abge-

kühlt, die Fl. abgegossen und der feste Rückstand aus h. W. umkrystallisiert. $C_{12}H_{10}O_2S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO$ bildet Nadeln aus Aceton, F. 195°, wl. in h. W., all. in A. oder Aceton; es löst sich in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von Phenol verschwindet, wobei eine Sulfoniumverb. entsteht. Acetylchlorid erzeugt eine *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{14}O_4S$, Nadeln aus A., F. 84–85°; die *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{16}O_4S$, bildet Nadeln aus A., F. 172°. $KMnO_4$ oxydiert in alkal. Lag. zu *Phenol-p-sulfon*; C_6H_4J erzeugt *p-Phenetylsulfoxyd*.

Die Kondensation des Phenol-p-sulfoxyds mit Salicylsäure zum *Di-p-oxypheylsalicylthetin*, $(HO \cdot C_6H_4)_2S \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot O$, tritt ein, wenn man ein inniges Gemisch

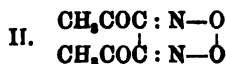
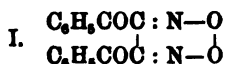
der beiden Körper in molekularen Mengen in die vierfache Menge konz. H_2SO_4 einträgt; nach $\frac{1}{2}$ Stde. gießt man die grüne Lag. in W., wobei sich das Thetinsulfat abscheidet. Dieses zers. man in wss., alkoh. Lag. mit Barytwasser, filtriert, leitet CO_2 ein und verd. das Filtrat mit W.; durch Umfällen aus wss. A. mit W. wird das Thetin gereinigt. $C_{12}H_{10}O_4S, H_2O$ ist ein farbloser, fester Körper, F. 212°, unl. in W., l. in h. A.; verliert bei 108° $1 H_2O$, ein weiteres bei 130°. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{10}O_4S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, lachsfarbiges Pulver, F. 182–183°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 161. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1118–21. Juli. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.)

FRANZ.

G. Ponzio u. G. Charrier, *Einwirkung von Silbernitrit auf die Chlorisonitrosoketone*. Während noch PILOTY und STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3101; C. 1902. II. 1184) das Chlorid der Acethydroxamsäure, $CH_3C(Cl):NOH$, mit Silbernitrit die Äthylnitrolsäure, $CH_3C(NO_2):NOH$, liefert, geben die Chlorisonitrosoketone, statt der erwarteten Nitrolsäuren, mit $AgNO_3$ unter Abspaltung von 2 Mol. HCl Peroxyde, entsprechend dem Schema:



Experimenteller Teil. *Chlorisonitrosoacetophenon*. Statt, wie CLAISEN und MANASSE (LIEBIGS Ann. 274. 95) in Chlf.-Lag., empfehlen Vff. zur Darst. des Chlorisonitrosoacetophenons das entsprechende Isonitrosoketon, in wenig Ä. gel., mit der berechneten Menge Cl , in CCl_4 gel., zu behandeln und dann im Vakuum das Lösungsmittel zu verdampfen (Ausbeute 80%). Das *Chlorisonitrosoacetophenon*, $C_8H_5O_2NCl$, weiße Prismen (aus Chlf.), F. 132°, liefert in absol. Äth. Lag. am Rückflußkühler mit etwas überschüssigem $AgNO_3$, bis zum Aufhören der Nitrosodämpfe erhitzt, das *Peroxyd des Dibenzoylglyoxims*, $C_{16}H_{10}O_4N_2$ (Formel I), weiße Prismen (aus Eg.), F. 86–87°. Letzteres liefert bekanntlich mit Anilin in Äth. Lag. *Benzanilid*, $C_6H_5CONHC_6H_5$, F. 162°. — *Chlorisonitrosoacetone*, $CH_3CO(Cl):NOH$. B. a) in einer Ausbeute von 50–60% aus Isonitrosoacetone in wenig Ä. durch Cl in CCl_4 oder b) in folgender abgeänderter Form der Methode von BEHREND und TRYLLER (LIEBIGS Ann. 283. 224): Gleiche Vol. von Aceton und HNO_3 , D. 1,4, werden unter Kühlung mit k. W. vorsichtig mittels einer auf den Boden des Gefäßes reichenden Pipette mit 10–12 Tropfen HNO_3 , D. 1,52, versetzt, nach einigen Tagen mit dem gleichen Vol. W. behandelt, mit Ä. das abgeschiedene Öl extrahiert u. der Ätherrückstand unter Eiskühlung mit dem gleichen Vol. konz. HCl , D. 1,2, behandelt (Ausbeute 35–40 g Chlorprod. aus 100 g Aceton). Weiße Prismen.



$C_8H_5O_2NCl$, F. 107°; liefert, in wenig W. gel., mit äquimolekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat das bereits bekannte *Chlormethylglyoxim*, $CH_3C(NOH)Cl$:

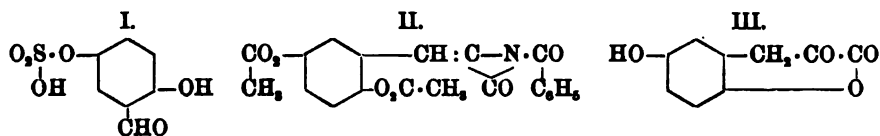
NOH, F. 182° unter Zers., und beim Erhitzen am Rückflußkühler mit etwas überschüssigem AgNO_3 das *Peroxyd des Diacetylgyoxims*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (Formel II.), gelbliches Öl, langsam sich unter Gasentw. zers. — Vff. beschreiben noch folgende Derivate des Chlorisonitrosoacetons: *Hydrason* (α -Chlor- β -methylglyoxalhydrasonim), $\text{CH}_3\text{C} : \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl}) : \text{NOH}$. B. aus dem Aceton in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Phenylhydrasin durch Fällen mit W. Gelbbraune, glänzende Nadeln (aus Chlf.), F. 124° unter Zers., l. in A. und Ä., wl. in k. Chlf. und Bzl., unl. in PAe. — *Semicarbason*, $\text{CH}_3\text{C} : \text{NNHCONHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl}) : \text{NOH}$, aus der konz., was. Lsg. des Ketons durch die berechnete Menge Semicarbasidchlorhydrat. Weiße Prismen, F. 158° unter Zers., l. in A., unl. in PAe. u. Bzl., l. in W. unter Zers. — *Acetylphenylisouretin*, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NHC}_6\text{H}_5) : \text{NOH}$. B. aus dem Keton und Anilin in äth. Lsg. Gelbliche Tafeln (aus A.), F. 119°, l. in A., Bzl. und Chlf., wl. in k. Ä., unl. in PAe. Das analog erhaltene *Acetyl-p-tolylderivat*, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) : \text{NOH}$, bildet weiße Blättchen aus A., F. 130°, l. in w. A., Bzl. und Chlf., Ä., unl. in PAe. — In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß völlig reines *Isomitosoacetone*, $\text{CH}_3\text{COCH} : \text{NOH}$, bei 69° [MEYER und ZUBLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 696): 85°] schm. und l. in w., wl. in k. Chlf., Bzl., CCl_4 , swl. in PAe. ist. (Gas. chim. ital. 37. II. 65—71. 27/7. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Otto Neubauer u. L. Flatow, *Synthesen von Alkaptonsäuren*. Bei der Alkaptonurie wird ein Harn ausgeschieden von der Eigenschaft, sich nach Zusatz von Alkali unter Aufnahme von Luft-O braun bis schwarz zu färben. Die Konstitution einer von KIRK (Brit. med. Journ. 1886. 1017; 1888. 232; Journ. of Anat. u. Physiol. 23. 69) in solchem Harn aufgefundenen Säuren wurde von WOLKOW u. BAUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 228; C. 91. I. 981), BAUMANN u. FRÄNKEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 20. 210; C. 94. II. 974) u. HUPPERT (D. Arch. f. klin. Med. 64. 135) als die der 2,5-Dioxyphenyllessigsäure, Hydrochinonessigsäure oder *Homogentisinsäure* festgestellt. Die Formel der zweiten von KIRK in solchem Harn aufgefundenen Substanz, der *Uroleucinsäure*, kann noch nicht als definitiv festgestellt gelten; gegen die Annahme HUPPERTS (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 412; C. 97. II. 776), als sei sie 2,5-Dioxyphenyl- α -milchsäure, spricht ihre optische Inaktivität, wo es doch als Regel ausgesprochen werden kann, daß Substanzen mit einem asymm. C-Atom im Organismus stets in optisch-aktiver Form auftreten. Besonders wäre das bei einer Substanz zu erwarten, die im Organismus aus optisch-aktiven Vorstufen (l-Tyrosin, l-Phenylalanin) entsteht. Die Vff. haben nun Hydrochinon- α -milchsäure synthetisch dargestellt, ihre Eigenschaften mit denen der Uroleucinsäure verglichen und sind dabei zum Resultat gekommen, daß der Uroleucinsäure des Harns eine andere Formel zukommen muß, als bisher angenommen wurde. Trotzdem bleibt im Organismus Hydrochinon- α -milchsäure auch weiterhin als intermediäres Zwischenprod. zwischen aromatischen Aminosäuren u. Homogentisinsäure aufzufassen (vgl. NEUBAUER, FALTA, Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 81; C. 1904. II. 607).

Die Verfasser beschreiben weiter eine neue Synthese der Homogentisinsäure und die Synthese aller Alkaptonsäuren (2,5-Dioxyphenylsäuren) mit einer Seitenkette von 1—3 C-Atomen (mit Ausnahme der Hydrochinon- β -milchsäure, der ihr entsprechenden Ketosäure und der Hydrochinonglycidsäure); keine von ihnen ist identisch mit der Uroleucinsäure. — Alle untersuchten Alkaptonsäuren haben folgendes gemeinsam: 1. Die Dunkelfärbung mit Alkali bei Luftzutritt, 2. die Reduktion von ammoniakal. Silberlag. in der Kälte, 3. die Reduktion von FEHLINGScher Lsg., 4. die Schwärzung von OsO_4 -Lsg., 5. die B. eines Nd. mit Bromwasser und 6. die Nichtfällung durch Bleisuckerlag. in verd. ($\frac{1}{4}\%$ ig.) Lsg. — Zur Darst. dieser SS. benutzten die Vff. die Oxydationswirkung des Kaliumpersulfats in alkal. Lsg. *Kaliumpersulfat* in alkal. Lsg. ist ein allgemeines Mittel, um unter Schonung

vorhandener Seitenketten in *Phenolsäuren* OH in p-Stellung zum vorhandenen OH einführen; es bildet sich primär der Schwefelsäureester, aus Salicylaldehyd z. B. der Dioxypheholmonoschwefelsäureester (I.), der durch rauchende HCl bei 70° in den Dioxyaldehyd gespalten wird. Diese Art der Oxydation erinnert an Oxydationsvorgänge, wie sie im Tierkörper vielfach beobachtet worden sind.

Experimenteller Teil. I. Synthese der Hydrochinon- α -milchsäure (2,5-Dioxyphenyl- α -oxypropionsäure). Bei der Darst. von *Gentisin*aldehyd aus Hydrochinon, Chlf. und Alkali (nach TIEMANN u. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1887) verwendet man besser KOH als NaOH. Eine ergiebigere Methode zur Darst. ist die Oxydation des Na-Salzes des Salicylaldehyds in alkal. Lsg. mit Kaliumpersulfat (10%ig. Lsg.) — Gentisin aldehyd kondensiert sich mit Hippursäure durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu *Diacetyldioxybenzoyliminorimidsäureanhydrid*, $C_{20}H_{14}O_8N$ (II); prismatische Säulchen (aus sd. Eg.), F. 190°, unl. in verd. Alkalien; gibt mit h. konz. NaOH im H-Strom das *Anhydrid der Hydrochinonbrenstraubensäure*, $C_8H_6O_4$ (III. oder dessen Enolform); zu Büscheln vereinigte,



krystallwasserhaltige Blättchen; das Krystallwasser entweicht bei 100°; sollange, wasserfreie Nadeln (aus sd. W.), F. über 220°; gibt mit $FeCl_3$, besonders in alkoh. Lsg., Grünfärbung; reduziert ammoniakal. Silberlösung in der Wärme; wird von 30%ig. NaOH im H-Strom aufgespalten zur *Hydrochinonbrenstraubensäure*, $C_8H_6(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$; entsteht auch aus m-Oxyphenyl- α -milchsäure in alkal. Lsg. und Kaliumpersulfat. Krystalle, geht in angesauerter, wss. Lsg. in das Anhydrid über; l. in Alkali mit blaugrüner Farbe, die bald schwarz wird; gibt in 50%ig. A. mit $FeCl_3$ rotviolette, bald grün werdende Färbung. — *m-Oxyphenyl- α -milchsäure* entsteht durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd mit Hippursäure, darauffolgende Hydrolyse u. Reduktion (vgl. oben). — *Hydrochinon- α -milchsäure*, $C_8H_8O_5$ + $H_2O = C_8H_6(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$; aus Hydrochinonbrenstraubensäure und Na_2Hg . Glasklare Prismen (aus W.), F. 87°, geht bei längerem Erhitzen auf 70–80° über in das *Anhydrid* (?; vierseitige, bitter schmeckende Blättchen, F. 155–157°, reagiert sauer gegen Lackmus, geht beim Kochen mit W. wieder in die S. über). Die S. ist wl. in Ä., all. in W.

II. Synthese der Homogentisinsäure und anderer Alkaptonsäuren. *Hydrochinonacrylsäure*, 2,5-Dioxyimidsäure, $C_8H_6(OH)_2CH:CH \cdot CO_2H$; aus o-Cumarsäure in alkal. Lösung und Kaliumpersulfat. Krystalle (aus W.), F. 207° unter Zersetzung; die wss. Lösung gibt mit $FeCl_3$ schmutzig grüne Färbung; gibt mit Dimethylsulfat den Dimethyläther. — *Hydrochinonpropionsäureanhydrid*, $C_8H_6O_5 = HO \cdot C_8H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$; aus o-Hydrocumarsäure in NaOH u. Kaliumpersulfat; aus

Hydrochinonacrylsäure u. Na_2Hg ; Krystalle (aus h. W.), F. 163°, wl. in Ä., reduziert ammoniakal. Silberlsg. — *Hydrochinonglyoxylsäure*, $C_8H_6O_5 = C_8H_6(OH)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$; aus o-Oxyphenylglyoxylsäure, NaOH und Kaliumpersulfat. Gelbe (krystallwasserhaltige?) Nadeln (aus Ä. + Lg.); geht leicht in eine rote, hygroskopische Varietät über; diese geht mit sehr wenig W. wieder in die gelbe Modifikation über; F. 141°; all. in W., A. und Ä., gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, mit thiophenhaltigem Bal. und konz. H_2SO_4 blaue Indopheninrk.; mit Na_2Hg *Hydrochinonglykolsäure*, 2,5-Dioxymandelsäure, $C_8H_6(OH)_2 \cdot CHOH \cdot CO_2H$; Krystalle, F. 143° unter Zers.; ll. in W., A., wl. in Ä., unl. in Bal., Lg. etc., die Lagg. sind leicht zersetz-

lich; gibt mit FeCl_3 rein blaue Färbungen, mit einer Lsg. von OsO_4 rötliche, dann schwarze Färbung. — *Hydrochinonessigsäure*, *Homogentisinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; aus Hydrochinonglykolsäure oder einfacher aus Hydrochinonglyoxylsäure und rauchender HJ . (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 375—98. 14/7. [9/6.] München. II. Med. Klinik d. Univ.)

BLOCH.

Julius Tafel u. Hans Hahl, *Vollständige Reduktion des Benzylacetessigesters*. Anschließend an frühere Arbeiten (TAFEL u. FRIEDERICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3187; C. 1904. II. 1108) haben Vff. die elektrolytische Reduktion des *Benzylacetessigesters*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, in Angriff genommen. Die aus der großen Zahl der entstandenen Reduktionsprodd. isolierten Substanzen zeigen, daß alle im Benzylacetessigester für den H vorhandenen Angriffspunkte auch tatsächlich von ihm angegriffen werden. — Die unter Verwendung von präparierten Pb-Kathoden elektrolysierte Fl. bestand aus Benzylacetessigester, 30%iger H_2SO_4 und A. Gearbeitet wurde bei ca. 25° mit 2,4 Amp. und ca. 20 qcm Kathodenfläche. Vff. geben eine genaue Beschreibung über Abtrennung der einzelnen Substanzen aus dem Rk.-Prod. und ihre Reinigung. Es gelang die Isolierung folgender Körper: α -Benzyl- β -oxybuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Krystalle aus Bzl.; F. 128 — 130° ; ist identisch mit der von EHRLICH (LIEBIG'S Ann. 187. 26 [1877]) dargestellten S., deren F. irrtümlich zu 152 — 153° angegeben ist. — α -Benzylbuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Fl.; Kp. 195 bis 200° ; wurde charakterisiert durch das swl. Ag. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. — β -Benzyl- α,γ -diketobutan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHO}$; gelbes, leicht bewegliches Öl von scharfem, äth. Geruch. Kp. (im Vakuum durch Holzkohle und fl. Luft) 76 — 81° . Liefert mit Fuchsin-schweflige Säure die violette Aldehydrk. — β -Benzyl- α,γ -diphenylhydrasidobutan, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$, hellgelbe, lichtbeständige Krystallkörner aus A.; F. 149° ; ll. in Bzl. und Ä.; wl. in h. A. u. PAe.; unl. in W. — β -Benzylbutyläthyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, Öl von angenehmem, äth. Geruch; Kp. 156 — 162° . — β -Benzylnormalbutan, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, farblose, leichtbewegliche Fl. von aromatischem Geruch; Kp. 203 — 204° . Alkal. KMnO_4 wird nicht entfärbt; Br wirkt rasch substituierend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3312—18. 20/7. [8/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

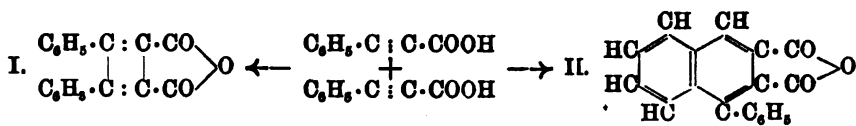
Julius Tafel, *Über Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen*. Vf. unterzieht die Erörterungen von WOHL (S. 295) über die Möglichkeit des Auftretens von Zwischenprodd. bei chem. Vorgängen einer Besprechung. Er glaubt, die WOHL'sche Ansicht: „daß eine chem. Verb. nur dann Zwischenprod. eines Vorgangs sein kann, wenn sich an ihr bei gleicher Temperatur u. im gleichen Medium der Endvorgang herbeiführen läßt“, nicht unwidersprochen lassen zu dürfen, hält sie jedenfalls, auf Grund einer kinetischen Überlegung, in ihrer Allgemeinheit nicht für richtig. Z. B. darf bei der B. des im vorhergehenden Referat beschriebenen β -Benzylbutans die intermediäre B. von β -Benzyl- β -oxybuttersäureester nicht angenommen werden, weil dieser im isolierten Zustand unter den beschriebenen Rk.-Bedingungen nicht zum KW-stoff reduziert wird. Nur solche Moleküle des β -Benzylacetessigesters gehen in KW-stoffmoleküle über, bei welcher das erste Zusammentreffen mit entladenen H-Atomen in einer Situation erfolgt, die zur Reduktion der Carboxäthylgruppe oder vielleicht zur gleichzeitigen Reduktion der Carbonyl- u. Carboxäthylgruppe führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3318—21. 20/7. [8/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Hans Stobbe, *Ein Produkt der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropionsäure*. (In Gemeinschaft mit Pokion Naoum, Viktor von Vigier und Willy Keding.) Bei der Belichtung einer Bzl.-Lsg. des citronengelben Diphenylfulgids (Dibenzalbernsteinsäureanhydrid; vgl. STOBBE,

NA60UM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2244; C. 1904. II. 328) entsteht neben mehreren anderen Prodd. ein farbloses Anhydrid, dem man die empirischen Formeln $C_{18}H_{12}O_4$ oder $C_{18}H_{10}O_4$ beilegen kann. Ein Anhydrid der letzteren Formel ist bereits von MICHAEL und BUCHER (Amer. Chem. Journ. 20. 93; C. 98. I. 731), LANSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2478; C. 99. II. 768), MANTHEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3083; C. 1900. II. 1237), HALVORSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1407; C. 1902. I. 1155) und von RUHEMANN und MERRIMAN (Journ. Chem. Soc. London 87. 1389; C. 1905. II. 1541) erhalten worden. Eine Prüfung der physikalischen Konstanten, sowie eine kristallographische Unters. hat ergeben, daß die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Prodd. identisch sind. Hiermit ist bewiesen, daß die Photoreaktion des Diphenylfulgids ein Oxydationsprozeß ist nach folgender Gleichung: $C_{18}H_{12}O_2 + O = C_{18}H_{10}O_4 + H_2O$.

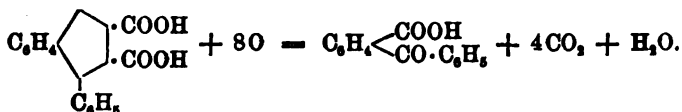
Vff. haben nun versucht, die von LANSER, MANTHEY u. HALVORSEN (Formel I.), bzw. von MICHAEL und BUCHER (Formel II.) angenommene Konstitution dieses Anhydrids aufzuklären:



Diphenylcyclobutadiendicarbon-
säureanhydrid (Diphenyl-
tetrendicarbonsäureanhydrid).

1-Phenylnaphthalin-2,3-
dicarbonsäureanhydrid.

Es hat sich gezeigt, daß die Säure $C_{18}H_{12}O_4$ oder besser ihr Anhydrid bei der Oxydation mit Chromsäure unter starker CO_2 -Entw. o-Benzoylbenzoesäure liefert. Dieser Vorgang ist nur bei Zugrundelegung einer 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure und demnach nur durch folgende Gleichung zu deuten:

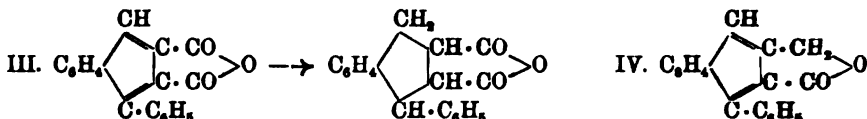


Nach der von LANSER, MANTHEY und HALVORSEN aufgestellten Formel einer Diphenylcyclobutadiencarbonsäure (I.) müßte Benzil als Oxydationsprod. entstehen. — Bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkal. Lsg. erhielten Vff. nur harzige SS., *Oxalsäure*, *Benzoesäure*, ein einziges Mal eine hochmolekulare, in W. ll. S. vom F. 200° und sogar *Benzaldehyd*. Letzterer ist nicht aus der ursprünglichen S. direkt, sondern aus einem ihrer Oxydationsprodd. entstanden. Weder die von MICHAEL und BUCHER bei dieser Art der Oxydation als Hauptprod. erhaltene *Diphenyltetracarbonsäure*, noch Phthalsäure, o-Benzoylbenzoesäure oder Benzil wurden beobachtet.

Bei der Reduktion der Phenylnaphthalindicarbonsäure durch Einw. von Natriumamalgam auf die wss. Lsg. des Na-Salzes erhielten Vff. in Übereinstimmung mit MICHAEL u. BUCHER die 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure (F. 204° , Zers.-Punkt 207°), die sich mittels Chromsäure leicht zu o-Benzoylbenzoesäure oxydieren ließ. Hierdurch ist nicht nur die Konstitution dieser hydrierten Säure $C_{18}H_{16}O_4$, sondern auch diejenige der ursprünglichen, nicht hydrierten Säure $C_{18}H_{12}O_4$ festgelegt und zugleich wiederum bewiesen, daß die letztere nicht etwa die erwähnte Formel I. haben kann. Eine Säure der Struktur I. müßte bei erschöpfender Reduktion β -Truxillsäure (F. 206°) liefern. Ein Gemisch beider SS. zeigt aber starke Schmelzpunktsdepression; β -Truxillsäure gibt bei der oxydativen

Spaltung Benzil und wird auch viel langsamer oxydiert als die tetrahydrierte und nicht hydrierte Phenyl-naphthalindicarbonsäure. Bestüglic der näheren Daten und Tabellen sei auf das Original verwiesen.

Die 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure wird sehr leicht mit kaltem Acetylchlorid in ein Anhydrid vom F. 155° verwandelt, das auch von MICHAEL und BUCHER durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde (F. 145—150°). Dasselbe Anhydrid läßt sich auch direkt durch Reduktion des 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäureanhydrids mit Zn und Essigsäure gewinnen (s. Gleichung III). Daß bei dieser Rk., wie MICHAEL und BUCHER beschreiben, ein Lacton $C_{18}H_{14}O_2$ (F. 135—137°) der Formel IV. entstehe, wurde nicht



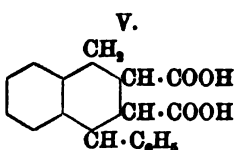
beobachtet. Vielmehr wurde ein bei der angegebenen Temperatur schmelzendes, schwach gelbgrünes Prod. erhalten, das nach öfterem Umlösen das rein weiße Tetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid (F. 155°) liefert.

Als letzter Beweis für die Konstitution der 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure diene ihr Verhalten gegen eiskalte, konz. H_2SO_4 , wobei eine Naphthofluorenon-dicarbonsäure entsteht (s. nachstehendes Ref.).

Experimentelles. Durch Belichtung einer jodhaltigen, gesättigten Bzl- oder Chlf.-Lsg. des Diphenylfulgids entsteht das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{14}O_2$ (II), das zur Trennung von anderen Stoffen zunächst in Chlf. gelöst u. der Verdampfungsrückstand aus Eg. oder Bzl. umgelöst wird. F. 255°. Mol.-Gew. (in sd. Chlf.) 288, bzw. 274. Es ist ll. in Chlf., unl. in W., l. in alkoh. Alkalien und Piperidin, wird von Sodalg. nur langsam verändert. Beim Ansäuern ihrer Alkali- und Piperidinsalzlsgg. fällt die 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure, $C_{18}H_{14}O_4$, die weit unterhalb der Schmelztemperatur 1 Mol. H_2O verliert u. in das Anhydrid übergeht. Sie fällt aus ihrer wss. Lsg. in Blättchen ohne Krystallwasser aus, aus Ä. krystallisiert sie mit 1 Mol. Ä. Na-Salz, aus w., konz. Lsg. mit 1 Mol., aus verd. Lsg. mit 3 Mol. Krystallwasser. — Piperidinsalz, $C_{18}H_{14}O_4(C_6H_{11}N)_2$, sternförmig gruppierte Nadelchen, F. 194—195° unter lebhafter Zers.; ll. in W. u. Chlf., weniger in A. und CS_2 , swl. in Ä., PAe. und Bzl.

Gibt man zu einer k. Eg.-Lsg. von 5 g Anhydrid 7,5 g Chromsäureanhydrid, erwärmt, nachdem die stürmische Gas- und Wärmeentw. nachgelassen hat, bis auf 70°, versetzt mit weiteren 22,5 g Chromsäureanhydrid und führt durch 3-stdg. Erhitzen auf 100° die Rk. zu Ende, so erhält man eine grüne Fl., die durch Zusatz von A. von überschüssiger Chromsäure befreit und im Vakuum zur Trockne verdampft wird. Zum Rückstand wird H_2O und Ä. gegeben. Aus der äth. Lsg. läßt sich o-Benzoylbenzoesäure (Nadeln aus W., F. 94—95°) isolieren, die durch Erwärmen mit rauchender H_2SO_4 in Anthrachinon verwandelt wurde.

Was die Oxydation der 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure mit Kaliumpermanganat anbelangt, so sei auf den theoretischen Teil (s. o.) und das Original verwiesen.

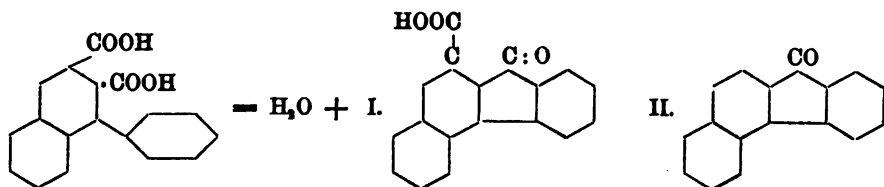


207°. Beim Übergießen mit k. Acetylchlorid entsteht das 1-Phenyl-1,2,3,4-tetra-

Reduziert man 10 g Phenyl-naphthalindicarbonsäure nach vorheriger Neutralisation mit Soda und Lösung in 800 ccm Wasser unter Zuleitung eines CO_2 -Stromes mit 2000 g 4%ig. Na-Amalgam, so resultiert die 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure, $C_{18}H_{16}O_4$ (s. Formel V.); monokline Säulchen (aus Chlf. u. W.), F. 204°, Zers.-Punkt

hydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{14}O_5$ (F. 155°, aus Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe), das sich auch bei der Reduktion des Phenyl-naphthalindicarbonsäureanhydrids mit Zn und Eg. bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3372 bis 3382. 20/7. [25/6.]) Leipsig. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Hans Stobbe, *Eine bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure und ihre gelben Derivate. Ein Beitrag zur Farbtheorie.* (In Gemeinschaft mit Willy Keding u. Ferdinand Gollücke.) Die farblose 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure (siehe vorsteh. Ref.) wird durch kalte, konz. H_2SO_4 nach folgender Gleichung in die bisher unbekannte bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure der Alloreihe verwandelt, deren Stammsubstanz Vff. als *Allochrysoketon* (II.) bezeichnen:



Ihre Farbe ist bedingt durch die dichte Gruppierung der 4 C-Ringe, ganz besonders aber durch das Vorhandensein des stark chromophoren Carbonyls in dem als „Halbechinon“ fungierenden mittelständigen Fünfringe. Die Lsgg. der Ketoncarbonsäure in Cumol oder Eg. sind selbst in einer Verdünnung von 1 : 500 noch dunkelrot gefärbt. Ihr Phenylhydrazon ist hellgelb. Die Körper- und die Lösungsfarbe der S. ist wesentlich tiefer als die ihres Phenylhydrazons, ein Beweis dafür, daß mit der Umwandlung der Ketodoppelbindung $>C:O$ in die Imin-doppelbindung $>C:NH$ oder $>C:NAlk$ Farbaufhellung (*Hypsochromie*) verbunden ist. Das in einem ungesättigten C-Ringe befindliche Carbonyl ist also ein stärkerer Chromophor als die Imingruppe (vgl. auch WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2244; C. 1905. II. 233). Der feste Äthylester der Chrysoketoncarbonsäure ist hellgelb, die festen Alkalisalze orange. Hieraus geht hervor, daß die S. sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande tieferfarbig ist als ihr Ester und ihre Alkalisalze. Es liegt also ein Fall vor, bei dem — vom rein strukturechemischen Standpunkte aus — die Substitution des H-Atoms einer S. durch ein Alkyl oder durch ein farbloses Metallatom in gleicher Weise hypsochrom wirkt oder bei dem — im Sinne der Ionentheorie — die elektrolytisch undissoziierte S. sowohl beim Übergang in dem gleichfalls undissoziierten Ester, als auch beim Übergange in ihr Anion eine Farbaufhellung erfährt.

Die in diesem speziellen Falle entstandenen Widersprüche (s. Original) zwischen der experimentell gefundenen Tatsachen u. den zurzeit herrschenden Farbtheorien (Chromophor- u. Umlagerungstheorie; vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3080; C. 1906. II. 1408) zu beseitigen und zu erforschen, ob hier überhaupt Isomerisierungsvorgänge stattfinden, soll die Aufgabe weiterer Verss. sein.

Experimentelles. Trägt man 10 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid im Verlaufe eines Tages unter beständigem Rühren in 500 ccm k. kons. H_2SO_4 , so färbt sich die Lsg. zuerst gelbgrün, dann dunkelgrün, hellviolett, dunkelviolett und schließlich immer tiefer bis fast schwarz. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur gießt man auf Eis. Die hierbei abgeschiedene, abfiltrierte und ausgewaschene siegelrote M. wird zur Entfernung unverändert gebliebenen Anhydrids in Soda gelöst und die aus der filtrierten, gelben Fl. ausgefällte Säure nach vorherigem Trocknen aus viel Bzl. oder Cumol umgelöst. Die so erhaltene *Allochrysoketoncarbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_4$ (I.) bildet bordeauxrote Nadeln, F. 285—286° unter

lebhafter Zers. — Mol.-Gew. in sd. Chlf. 252, bzw. 255. — Die S. ist wl. in fast allen Solvensien, l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe und gegen Oxydationsmittel sehr beständig. $KMnO_4$ liefert erst bei höherer Temperatur eine gelbe, mit viel Harz vermengte S., Chromsäureanhydrid in Eg. oxydiert zu einer weißen S. Die Chrysoketoncarbonsäure addiert kein Brom, wird aber durch Na-Amalgam zu einer weißen S. reduziert. Durch H_2SO_4 (7% oder 33% Anhydrid enthaltend) wird sie sulfuriert.

Na-Salz, $C_{15}H_{24}O_2Na$, orangefarbene Nadelchen (aus verd. Alkali). — K-Salz, 1 bis 2 cm lange, orangefarbene Nadeln. — Der durch Kochen des Ag-Salzes mit überschüssigem Jodäthyl in Bzl.-Lsg. dargestellte Äthylester, $(C_{17}H_{34}O) \cdot COOC_2H_5$, bildet gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 187–188°. — Phenylhydrason, $C_{24}H_{38}O_2N_2$, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 241°.

Lösungsfarbe und Absorptionsspektrum der Chrysoketoncarbonsäure und ihrer Derivate. Die S., ihr Äthylester und das Phenylhydrason wurden in $\frac{1}{128}$ -n. essigsaurer, die beiden Salze in $\frac{1}{128}$ -n. wss. Lsg. untersucht. Alle Lsgg. liefern eine fortlaufende Absorptionsbande vom Ultraviolett ausgehend. Die Grenze der Bande ist in Wellenlängen angegeben; λ_1 bedeutet den Beginn der eben sichtbaren Bande, λ den Beginn der totalen Absorption.

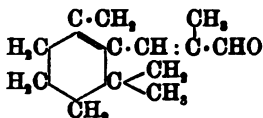
	Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Grenze d. Absorptionsbande	
			λ_1	λ
Säure	Eisessig	dunkelrot	536	540
Ester	"	dunkelgelb	495	501
Phenylhydrason . .	"	hellgelb	481	482
Natriumsalz	Wasser	orangegelb	519	521
Kaliumsals	"	"	518	519

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3383–89. 20/7. [25/6.*] Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpene.)* Bei der Fortsetzung der Unterss. über das Sandelholzöl (vgl. SEMMLER, BARTELT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1363; C. 1907. I. 1410) hat sich herausgestellt, daß die beiden Sesquiterpene α -u. β -Santalene, $C_{15}H_{24}$, zu den beiden Santalolen, $C_{15}H_{24}O$, in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung stehen, denn es gelang durch Abbau zu denselben Derivaten zu kommen. — α -Santalene, $C_{15}H_{24}$, durch wiederholte Fraktionierung, zuletzt über Na, aus dem Vorlauf des Sandelholzöles. K_p . 118–120°; D^{20} . 0,8984; n_D . 1,491; α_D . –15°; Mol.-Refr. 65,8. Berechnet für $C_{15}H_{24}$ 266,15. — β -Santalene, $C_{15}H_{24}$, aus den höher sd. Anteilen; K_p . 125–127°; D^{20} . 0,892; n_D . 1,4932; α_D . –35°; Mol.-Refr. 66,55. — Tricyclisches Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$; durch Behandeln von α -Santalene in Bzl. u. wenig W. mit Ozon. K_p . 112–116°; D^{20} . 1,00; n_D . 1,4872; α_D . + ca. 4°; Mol.-Refr. 47,18. Läßt sich in bekannter Weise in Oxim, Nitril und Säure überführen; schließlich ergibt sich eine Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ vom F. 68°. — Tricyclisches Eksantalamin, $C_{11}H_{17} \cdot NH_2$, aus dem erwähnten Nitril durch Reduktion mit Na und A.; K_p . 113–116°; D^{20} . 0,94; n_D . 1,4895; α_D . + 4° 30'; Mol.-Refr. 50,7. — Pikrat, $C_{11}H_{17}(NH_2) \cdot C_6H_4O_7N_3$, Nadeln; F. 183–184°. — Bicyclisches Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$, durch Oxydation von β -Santalene mit Ozon; gibt über das Oxim u. Nitril eine Säure $C_{11}H_{16}O_2$ vom F. ca. 62–64°; das Gemisch mit der tricyclischen Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ zeigt eine F.-Depression. Das Eksantalal konnte noch nicht im reinen Zustande gewonnen werden. — Nachdem nunmehr festgestellt ist, daß das α -Santalene tricyclisch einfach ungesättigt, dagegen das β -Santalene bicyclisch zweifach ungesättigt ist, und daß die beiden Santalole in die gleichen Systeme gehören, muß

man diese Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole von der tricyclischen *Teresantal-säure* trennen, die in naher Beziehung zum Campher steht, während die erstgenannten Körper wahrscheinlich dem Naphthalin verwandt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3321—24. 20/7. [10/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

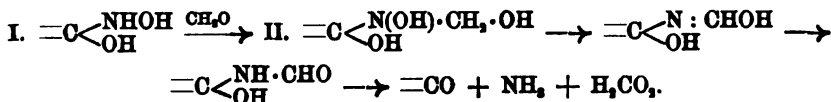
Ph. Barbier, *Synthese eines Aldehyds von Veilchengenuch: das Cyclolemonylidenpropenal*. Kondensiert man Citral mit Propylaldehyd in verd. alkoh. Lsg. mittels verd. Natronlauge, so erhält man ein Gemisch von 2 isomeren, ungesättigten Aldehyden der Zus. $C_{15}H_{22}O = CH_2 \cdot \alpha(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : \alpha(CH_3) \cdot CHO$, geruchlose, ölige Fl., Kp_{15} . 147—148°, bezw. 158—160°, die sich äußerst leicht oxydieren. Zur Umwandlung in die cyclische Verb. löst man das Prod. in k. 60%ig. H_2SO_4 , schüttelt, erwärmt die Lsg. einige Minuten auf 50—60° u. gießt sie auf Eis. Das resultierende Cyclolemonylidenpropenal (Formel nebenstehend)



besteht ebenfalls aus 2 Fraktionen, Kp . 123—125°, bezw. 132—133°, schwach ambrafarbene, etwas ölige Fl. von einem intensiven Geruch nach frisch gepflückten Veilchen. Das eine Isomere bildet ein Semicarbazon vom F. 174—175°, das

andere ein sähfl. Prod. Obgleich das Cyclolemonylidenpropenal an Intensität und Feinheit des Geruches das Jonon bei weitem übertrifft, ist seine technische Verwendung wegen seiner leichten Oxydierbarkeit ausgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1442—43. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Lapworth, *Bildung und Zersetzung von Oximen in Gegenwart von Mineralsäuren*. Sehr beständige Isonitrosoverb. können mit konz. HCl in Ggw. von Formaldehyd in Carbonylverb. übergeführt werden. So erhält man Campherchinon in guter Ausbeute, wenn man 15 g Isonitrosocampher $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 15 ccm 40%ig. Formaldehyd und zwei Tropfen konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, darnach 30 ccm konzentrierte HCl zufügt und dann weiter erwärmt, bis das abgeschiedene Öl fast erstarrt ist. Acetophenonoxim und Benzophenonoxim werden in konz. HCl auf Zusatz von Formaldehyd sofort zers.; und selbst aus Campheroxim (50 g) kann man beim Erwärmen mit 50 ccm Formaldehyd und 150 ccm konz. HCl größere Mengen von Campher erhalten. Die Wrkg. des Formaldehyds kann nun nicht darauf beruhen, daß durch B. von Formaldoxim eine eventuelle Umkehrung der Hydrolyse des Oxims verhindert wird, denn Formaldoxim ist viel weniger beständig als die in Frage stehenden Oxime, u. ferner findet man neben den freigemachten Ketonen Ammoniak und Ameisensäure als Nebenprodd. Allerdings wird Hydroxylaminchlorhydrat durch Formaldehyd in Ggw. von konz. HCl zu Ammoniak neben etwas Methylamin reduziert, es bleibt aber immer eine relativ große Menge Hydroxylamin selbst bei überschüssigem Formaldehyd unverändert. Und ferner müßte man selbst bei nur geringer Hydrolyse von Campheroxim oder Isonitrosocampher in konz. HCl durch Vertreiben der flüchtigen Ketone zu einer völligen Spaltung kommen, was aber nicht der Fall ist. Es ist dagegen wahrscheinlich, daß die Oxime in konz. HCl wie Oxyoxaminoverbb. (I.) mit Formaldehyd reagieren, worauf das Additionsprod. (II.) eine der BECHMANNschen analoge Umlagerung erleidet, wobei Keton, Ammoniak und Ameisensäure entstehen:



Auf der anderen Seite ist aber die Hydrolyse der Oxime in Ggw. von konz. 62*

HCl umkehrbar. Denn einmal werden Acetophenonoxim und Benzophenonoxim beim Erwärmen mit konz. HCl nur gespalten, wenn kein Hydroxylamin im Überschuß zugesetzt war und ferner entsteht aus *Benzaldehyd* u. NH_2OH in konz. HCl außerordentlich leicht Benzaldoxim. Die B. von Campherimid aus Campherchinaol und die des Campholensäurenitrils aus Campher unter denselben Bedingungen beweisen gleichfalls die intermediäre Existenz der entsprechenden Oxime. (Proceedings Chem. Soc. 23. 168. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1133—38. Juli. New-Cross. Chemical Department. GOLDSMITHS College.)

FRANZ.

F. C. J. Bird, *Bemerkung über Wacholderöl*. Vf. weist darauf hin, daß das aus Ungarn eingeführte *Wacholderbeerenöl* recht verschieden ist von dem in England aus Wacholderbeeren destillierten Öl, namentlich in der D., in den optischen Eigenschaften und im Verhalten beim Sieden. Er vermutet, daß diese Verschiedenheiten darauf zurückzuführen sind, daß das englische Öl sämtliche flüchtigen Bestandteile der Wacholderbeeren enthält, während das eingeführte Öl nur aus den leicht flüchtigen Anteilen besteht. Der schwerer flüchtige Anteil des Öles ist weit stärker im Geruch und wird als terpenfreies Wacholderbeerenöl in Deutschland in großen Mengen in der Likörfabrikation verbraucht.

Die von der britischen Pharmakopoe gemachten Angaben über Wacholderbeerenöl bedürfen der Berichtigung, besonders in bezug auf die D., die bei englischem Öl nie unter 0,871 liegt. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 130—31. 27/7.)

HELLE.

John C. Umney und C. T. Bennett, *Was ist Wacholderöl?* Vff. besprechen ebenfalls den Unterschied der im Handel vorkommenden *Wacholderbeerenöle* (vgl. vorsteh. Ref.) und werfen obige Frage namentlich im Hinblick auf den wirksamen Bestandteil des Öles auf. Ist Pinen der wertvolle Bestandteil des Öles, dann sind offenbar die leichten, sonst wenig geschätzten Destillate vorzuziehen; wenn aber die höher sd. Fraktionen arzneiliche Wirkung haben, dann dürfte es wünschenswerter erscheinen, das Öl aus teilweise getrockneten Beeren zu destillieren oder aber das importierte Öl zu fraktionieren, so daß die größte Menge des unerwünschten und vielleicht wirkungslosen Pinens beseitigt wird.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse, und bis die Frage nach dem wirksamen Bestandteil entschieden ist, wären an Wacholderbeerenöl folgende Anforderungen zu stellen: D_{20}^{25} 0,860—0,885, $\alpha_D = -3^\circ$ bis -12° (100 mm); beim Fraktionieren sollen nicht mehr als 60% unter 165° übergehen. Der Brechungsindex ist für die Beurteilung des Öles von geringem Wert, doch sollen die beim Fraktionieren zurückbleibenden 20% mindestens $n_D = 1,4900$ haben. Das Öl sollte, wenn frisch destilliert, in 10 Vol. 90%ig. A. l. sein. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 131. 27/7.)

HELLE.

J. Schindelmeyer, *Über d-Phellandren im Öle der Abies sibirica*. Der Vf. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 954; 35. 1005; Apoth.-Ztg. 19. 815; C. 1904. II. 1308) destillierte aus dem Öle zuerst die bei $170-190^\circ$ sd. Fraktion ab ($[\alpha]_D = -37,42^\circ$) u. gewann aus dieser zwei weitere Fraktionen, Kp. $169-172^\circ$ u. 175 bis 182° , $[\alpha]_D = -17,20^\circ$ und $-14,31^\circ$. Aus der Fraktion Kp. $175-182^\circ$ erhielt er eine Pinen-Camphenfraktion Kp. $162-164^\circ$, $[\alpha]_D = -49^\circ$, aus der Fraktion Kp. $169-172^\circ$ stellte er das *Phellandrennitril* dar, schneeweiße Krystalle, F. $106-107^\circ$, $[\alpha]_D = -48,16^\circ$ in 4,34%iger Chlf.-Lsg., $l = 1$ dm, D_{20}^{25} 1,478. Das Phellandren selbst konnte aus der Fraktion nicht abdestilliert werden; es haftete ihr immer *Dipenten* an, das Vf. aus dem Dichlorhydrat darstellte: Kp. $176-178^\circ$; D. 0,847; $[\alpha]_D = 0$; $n_D = 1,47312$. Die Hauptmasse der Fraktionen $169-172^\circ$ u. $175-182^\circ$ bestand aus Dipenten. (Chem.-Ztg. 31. 759—60. 31/7. Dorpat.)

BLOCH.

Edward Kremers, *Phytochemische Notizen*. 66. *Harzbalsam von Pinus Sabiana* von Frank Rabak. Der vom Vf. untersuchte, in Californien gesammelte *Harzbalsam von Pinus Sabiana* (Diggers pine) war halbweich, schmutziggelblich, reichlich mit Rindenstückchen und anderen Fremdkörpern verunreinigt und roch sehr angenehm, eigentümlich; seine alkoh. Lsg. war optisch inaktiv. SZ. 127, EZ. 37. Das daraus durch Dest. mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 7,3% erhaltene, fast farblose, leicht bewegliche *ätherische Öl* roch sehr angenehm, orange-ähnlich. Der Hauptanteil des Öles war ebenfalls optisch inaktiv, und sein spez. Gew. D²⁰. 0,877 und Kp. 100–101° stimmten leidlich überein mit den gleichen Konstanten des *normalen Heptans*, das jetzt wohl allgemein als Bestandteil des äth. Öles dieses Harzbalsams angesehen wird. Pinen ließ sich im Öle nicht nachweisen. Durch Ausschütteln mit 50%ig. A. suchte Vf. den riechenden Bestandteil des Öles zu isolieren; er erhielt auch eine geringe Menge eines goldgelben, sehr angenehm riechenden Öles, mit SZ. 42 und EZ. 124, das in alkoh. Lsg. optisch inaktiv war, dessen alkoh. Bestandteil aber nicht charakterisiert werden konnte; als zugehörige Säuren ließen sich Ameisen- und Essigsäure nachweisen.

Das beim Ausdestillieren des Balsams zurückbleibende *Harz* war hart, undurchsichtig und sehr zerbrechlich; seine alkoh. Lsg. erwies sich als optisch inaktiv. Trotz der hohen SZ. 142 lieferte eine Eisessigsäure des Harzes bei mehrmonatigem Stehen keine Krystalle von Abietinsäure.

67. *Schafgarbenöl*, von Arthur Sievers. Vf. destillierte *Schafgarbenöl* 1. aus frischem, nicht getrocknetem Kraute; Ausbeute 0,234%. Das Öl war tief blau gefärbt, auch noch nach 2 Jahren. D¹⁵. alsbald nach der Dest. 0,8687, nach etwa einem Jahre 0,8760; VZ. 37,7, entsprechend 13,2% $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, oder 10,27% $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. VZ. nach der Acetylierung 75, also enthielt das Öl 10,08% A. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ in freiem Zustande. — 2. Aus frischem, getrocknetem Kraute; Ausbeute 0,237%. Das Öl war ebenfalls tief dunkelblau gefärbt; D¹⁵. unmittelbar nach der Dest. 0,8873, nach etwa einem Jahre 0,8935. VZ. 29,3, entsprechend 10% $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, oder 8% $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$; VZ. nach der Acetylierung 66,4, also 11,25% A. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ in freiem Zustande. — 3. Aus frischen Blüten; diese ergaben ebenfalls ein dunkelblaues, beim Aufbewahren die Farbe nicht änderndes Öl.

Ein Teil des Öles aus der ganzen Pflanze wurde, um Aufschluß über den blau gefärbten Bestandteil zu erhalten, verseift; dabei behielt es die blaue Farbe. D¹⁵. 0,864. Als es dann fraktioniert wurde, zeigte es sich, daß die niedrig sd. Fraktionen (bis 195°) bis auf eine mehr oder weniger schnell ihre blaue Farbe verloren, dafür aber meist eine gelbliche annahmen; gleichzeitig wurden die die Flaschen verschließenden Korker gebleicht. Vf. glaubte anfangs, diese Erscheinungen auf die Ggw. von Pinen im Öle, das als Oxydase wirken sollte, zurückführen zu müssen, jedoch ließ sich Pinen im Öle nicht nachweisen. Die bei der Verseifung erhaltene Säure war in größter, wenn nicht ganzer Menge Essigsäure. (Pharmaceut. Review 25. 212–18. Juli. Madison. Lab. v. ED. KREMERS.) HELLE.

Leonhard Wacker, *Alkalisalze der Rhodamine*. Ein Beitrag zur Konstitutionstheorie dieser Farbstoffe. Die Alkalisalze der den Rhodaminen zugrunde liegenden Carbonsäuren dissoziieren leicht u. sind nur aus konz. alkal. Lsg. erhältlich. Zur Darst. des Na Salzes des *sym. Diäthylrhodamins* löst man das Chlorhydrat bei Ggw. von überschüssiger HCl in h. W., filtriert h. u. trägt die w. Lsg. in NaOH (48° B_é) ein; dunkelblaues bis schwarzes Pulver, blauviolett l. in W.; die Lsg. ist bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, beim Erhitzen wird sie gelbrot unter Abscheidung des Anhydrids der Aminosäure. Die CO₂ und Feuchtigkeit der Luft zersetzt das Salz allmählich. — Analog entsteht das Na-Salz des *Tetraäthylrhodamins*, NaO₂C.

$$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \text{O}$$
 ; blauschwarzes Pulver, l. in k. W. mit blauer bis blauvioletter Farbe; die Lsg. zers. sich beim Erwärmen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 201—3. 1/7. [Juni.] München.) BLOCH.

Edgar Philip Perman und John Hughes Davies, Molekulargewicht des β -Naphthols, in festem Naphthalin gelöst. Vf. bestimmen den Dampfdruck des festen Naphthalins und der festen Lsg. von β -Naphthol in Naphthalin, indem sie über die zu untersuchende Substanz mittels eines Aspirators ein gemessenes Volumen Luft leiten u. die hierbei eintretende Gewichtsabnahme feststellen. Bei 70° werden gefunden für: Naphthalin: 3,751, β -Naphthol: 0,1134, für feste Lsgg. von 5, 10, 15 Tln. β -Naphthol in 100 Tln. Naphthalin: 3,592, 3,476, 3,380 mm Quecksilber. Aus diesen Zahlen berechnet sich für die drei Konzentrationen nach der Korrektur für den Dampfdruck des β -Naphthols das Mol.-Gew. des β -Naphthols zu 146,4, 168,5, 186,5 (theor. 144). Demnach hat das β -Naphthol in verd., fester Lsg. dasselbe Mol.-Gew. wie im Gassustande, während es sich in konzentrierteren Lsgg. assoziiert (vgl. SPERANSKI, Ztschr. f. physik. Ch. 46. 70; C. 1904. I. 424). (Proceedings Chem. Soc. 23. 162. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1114—17. Juli. Cardiff. Univ. College.) FRANZ.

Otto von Fürth und Emil Scholl, Über Nitrochitine. Während der schrittweise Abbau von Chitin und Chitosan mit Oxydationsmitteln in wss. Lsg. sich nicht als tunlich erwies, gelang es, durch Einw. sehr starker rauchender HNO_3 (D. 1,525) zu oxydativen Abbauprodukten zu gelangen. Die durch diese S. in der Kälte, in der Wärme, sowie bei Ggw. von konz. H_2SO_4 bewirkte Oxydation geht mit Esterbildung (Anlagerung von Salpetersäuregruppen) einher. Durch Einw. der rauchenden HNO_3 auf Chitin wurden 2 Prodd. erhalten, von denen das eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. ist, während das andere von zahlreichen Lösungsmitteln, wie A., Aceton, Eg., Essigäther, leicht aufgenommen wird, nicht aber von Ä., PAe., Bzl. und Chlf. Die vom Chitin abgeleiteten Salpetersäureester zeigen in ihrem Verhalten gewisse Analogien mit den Nitrocellulosen. Sie verpuffen mit großer Heftigkeit unter Feuererscheinung und spalten den in den Nitrogruppen enthaltenen Anteil ihres Stickstoffs beim Schütteln der schwefelsauren Lsg. mit Hg, sowie beim Zusatz von Ferrosulfat zu denselben in Form von Stickoxyd, bei der hydrolytischen Einw. von SS. und Alkalien, in der Wärme in Form von HNO_3 ab. Sie werden von k. konz. HCl unter Entw. von Cl und Nitrosylchlorid und B. wasserunl. Prodd. angegriffen, von absol.-alkoh. HCl anscheinend unter Esterbildung gel. Durch Einw. von salpetriger S. auf das Chitosan gelangt man zu einer wasser-, säure- und alkalil., durch Ä. fällbaren, FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. reduzierenden Substanz. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 188—98. August. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) BRAHM.

I. W. Brandel, Pflansenfarbstoffe. Vf. gibt eine Übersicht über die genetischen Beziehungen und die Eigenschaften der Hydrochinone, Chinone und Chinhydrone der aromatischen Reihe. (Pharmaceut. Review 25. 208—11. Juli.) HELLER.

Richard Willstätter, Untersuchungen über das Chlorophyll. III. Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll; von Richard Willstätter und Ferdinand Hocheder. Theoretischer Teil. 1. Einleitung. Nach LIEBIG Ann. 350. 48; C. 1907. I. 273 ist Chlorophyll eine komplexe Magnesiumverb. Durch gelinde Einw. von SS. geht es in ein Prod. über, das dem Chlorophyll selbst noch

ganz nahe steht; es ist aschefrei, ein Ester, der von Alkalien leicht verseift wird unter B. eines Alkohols $C_{30}H_{48}O$, der ein Drittel des Moleküls des Esters ausmacht. Das ist der Alkohol des Chlorophylls aller Pflanzenklassen, und die Vff. stellen das Ergebnis der vorliegenden Arbeit also zusammen: 1. Die erste Einw. von Säuren auf Chlorophyll besteht in der Eliminierung des Mg. Das Molekül des Chlorophylls ist noch nach der Rk. mit S. ein Ester ohne basische u. saure Eigenschaften, folglich auch das Chlorophyllmolekül im ursprünglichen Zustande. 2. Die Einw. von Alkalien auf Chlorophyll ist die Verseifung des Esters; dabei wird ein Alkohol $C_{30}H_{48}O$ abgespalten, während das Mg im Molekül bleibt.

2. Phäophytin. In dem Mg-freien, überhaupt aschefreien Prod. der Einw. von SS. auf die Chlorophyllsubstanz liegt diese so unversehrt vor, daß man an dem Derivat die Hydrolyse des Chlorophylls durch Alkalien gerade so gut untersuchen kann, wie an isoliertem, reinem Chlorophyll. Die Vff. verwendeten jetzt k. alkoh. Oxalsäurelsg., die sie in der eben erforderlichen Menge auf alkoh. Extrakte getrockneter Blätter in der Kälte einwirken ließen, und trennten das Prod. von den beigemischten Oxalaten durch Umfällen aus Chlf.-Lsg. mit A. — Nomenklatur: Mit der Endung „phyllin“ bezeichnen die Vff. die Mg-haltigen Prodd. der alkal. Hydrolyse von Chlorophyll (*Chlorophyllin*, *Glaukophyllin*, *Rhodophyllin*); für das Prod. der gelinden Säureeinw. führen sie die Endung „phytin“ ein u. bezeichnen das erste Umwandlungsprod. als *Phäophytin*; den N-haltigen, gefärbten Kern des Chlorophylls, dem der Alkohol u. das Mg fehlen, nennen sie *Phytochromin* (*Phytochlorine* u. *Phytorhodine* sind also Phytochrominderivate), den N-freien, ungesättigten Alkohol *Phytol* (statt Phytanol) und den hypothetischen Stammkohlenwasserstoff der Grenzreihe *Phytan*. — Phäophytin gibt weder mit verd. S., noch mit Alkalien Verbb.; es ist eine wachsartige Substanz, die im Aussehen sehr wenig an Chlorophyll erinnert, mit einem Schlage aber chlorophyllähnlich wird durch B. komplexer Metallsalze, z. B. von Zn, Cu, Fe. Diese komplexen Salze sind intensiv grün bis blau gefärbt, und manche von ihnen zeigen außerordentliche Fluorescenz. In der Form des Phäophytins gelingt es beinahe, den ganzen Chlorophyllgehalt der Extrakte abzuscheiden; die Vff. haben aus Brennesselblättern 2250 g reiner Substanz dargestellt; im günstigsten Falle betrug die Ausbeute 4,24 g aus 1 kg trockener Blätter. Zwischen rohem u. gereinigtem Phäophytin war kein Unterschied zu beobachten, es ist also leicht frei von Beimischungen zu erhalten.

3. Zur Geschichte der Spaltung des Chlorophylls durch Säure. Phäophytin ist zu vergleichen mit dem Phylloxanthin von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (Proc. Royal Soc. London 50. 306; LIEBIGS Ann. 278. 334; C. 94. I. 1158) und dem Chlorophyllan von HOPPE-SEYLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1555; Ztschr. f. physiol. Ch. 3. 339; 4. 193; 5. 75); bei der Darst. des Phylloxanthins ist jedoch ein großer Teil der Chlorophyllsubstanz säurelöslich abgetrennt worden. Phylloxanthin gibt auch keine komplexe Zinkverb. wie Phäophytin. Von dem dem Phäophytin näher stehenden Chlorophyllan unterscheidet es sich hauptsächlich durch die Krystallisationsfähigkeit des Chlorophyllans, durch die zum Teil geradezu entgegengesetzte Löslichkeit u. durch die aus Tabellen im Original ersichtliche Differenz in der Zus.

4. Verseifung des Phäophytins. Phäophytin wird als Ester durch alkoh. Kali schon in der Kälte leicht verseift. Der saure Bestandteil des Esters ist eine Mischung von zahlreichen, verschieden basischen, verschieden gefärbten und verschieden l. Verbb., aus welcher es mittels der Fraktionierung mit HCl von verschiedenem Prosentgehalt (LIEBIGS Ann. 350. 1; C. 1907. I. 267) gelang, reine Phytochlorine und Phytorhodine zu isolieren. Dagegen ist der Alkohol Phytol im wesentlichen einheitlich und von der Zus. $C_{30}H_{48}O$; er entsteht aus Dikotyledonen, Gymnospermen u. Kryptogamen sumeist mit ähnlicher Ausbeute; rohes oder mehrmals

gereinigtes Phäophytin geben die gleiche Menge Phytol (27,7—27,8%). Nimmt man an, daß im Phäophytin ein Molekül des Alkohols enthalten ist, so ist das Molekulargewicht ein einfaches Multiplum des Phytoläquivalentgewichtes, desgleichen ein einfaches Multiplum des Stickstoffäquivalentgewichtes, und man erhält für die durchschnittliche Zus. der Phytolester von Phytochrominderivaten, die ein Präparat von Phäophytin zusammensetzen:

Ausgangsmaterial	Ernte	Phytol-äquivalentgewicht	Stickstoff-äquivalentgewicht	Formel
Gras . .	Juni 1905	916	219	$C_{10}H_{17}O_2N_4$ bis $C_{24}H_{39}O_2N_4$
Brennessel	Hochsommer 1905	1050	230	$C_{16}H_{25}O_2N_4$
Grünalgen	Juni 1906	993	215	—

5. Zur Frage der Einheitlichkeit des Chlorophylls. Das Chlorophyll in verschiedenen Pflanzenklassen stimmt überein im komplex gebundenen Mg u. im veresterten Alkohol. Doch gelangt man aus ungleichem Pflanzenmaterial bei der Verseifung zu verschiedenen, aber in der Zus. u. in Eigenschaften einander sehr ähnlichen Spaltungsprodd. der Phytochlorin- und Phytorhodinart. Es scheint, daß sich im großen Phytochrominkern, der mit Phytol verestert ist, viele kleine Unterschiede herausbilden, und daß es nicht einen bestimmten Stoff Chlorophyll, sondern eine Klasse von analogen Chlorophyllen gibt mit variierendem Photochrominkomplex u. übereinstimmendem Mg und Phytol.

6. Phytol. Phytol entsteht bei der Verseifung des Phäophytins im analysenreinen Zustand und stimmt, so gewonnen, in seiner Zus. mit dem durch Dest. gereinigten überein, kann also nicht aus beigemischten Wachsen entstanden sein. Auch Präparate verschiedener Herkunft geben gute Übereinstimmung. Zuzufolge der Geschwindigkeit der Esterbildung ist es ein primärer, dem Allylalkohol sich anreihender Alkohol. Merkwürdige Abweichungen bei Beobachtung nach der Methode von MENSCHUTKIN ergeben sich durch die Neigung des Phytols zur Abspaltung von W. Phytol ist ungesättigt und von verzweigter C-Kette.

Experimenteller Teil. Es sei hier auf den theoretischen Teil und wegen Einzelheiten auf das Original verwiesen. — Im 1. Abschnitt sind Darst. u. Eigenschaften von *Phäophytin* aus Gras, Brennnesseln, Platanenblättern, Kiefernnadeln u. Grünalgen beschrieben. — Rohprod. nennen die Vf. einmal aus der sorgfältig filtrierten Chloroformlag. mit A. gefälltes Phäophytin im Gegensatz zu aus sd. A. umgeschiedenem Prod., wobei sie mit „*Umscheiden*“ das Auflösen eines *festen Stoffes* und Abscheiden aus der Lsg. in nicht krystallisiertem Zustande verstehen. Diese Reinigungsoperation ist auch bei *Flüssigkeiten* oftmals anzuwenden. — Phäophytin ist ein schwarzes, schwach dunkelblau glänzendes Wachs; größere Stücke zeigen glatten, muscheligen, glasartig glänzenden Bruch; phytolreiches Präparat aus Gras ist zähe, sogar lederartig; N-reicheres, phytolärmeres aus Brennnesseln ist spröder und leichter pulverisierbar. Auch der Schmelzpunkt ist abhängig vom Gehalt an Phytol; Phäophytin aus Gras schm. roh oder umgeschieden bei 133—138°, solches aus Brennnesseln bei ca. 190°; bei höherem Erhitzen entwickelt es tabakähnlichen, rotbraunen Qualm und gibt ein hellbraunes, öliges Destillat; es ist unl. in W., swl. in h. A., swl. in k. A. und Methylalkohol; beim Vermischen der sehr verd. alkoh. Lsg. mit W. entsteht eine in der Durchsicht klar und bräunliche, in der Aufsicht trübe u. bläulich opaleszierende kolloidale Lsg., die an Ä. die gelöste Substanz abgibt. Phäophytin ist all. in Chlf. und Bal., ll. in Aceton, träge aber ll. in Ä., all. in Eg., swl. in PAe. Verd. Lsgg. in Chlf. sind olivenfarbig, konzentriertere braun, sehr konzentrierte in der Aufsicht blauschwarz, in der Durchsicht

rot, in sehr dünner Schicht olivgrün. Die Lsg. in A. und anderen Solvensien ist olivbraun, in der Durchsicht bei genügender Schichtdicke rot, die benzolische Lsg. ist auch in der Verdünnung braun, die verd. Lsgg. fluorescieren schwach rot. Ausnahmsweise beobachteten die Vff. Rosetten von kleinen, lanzettähnlichen Krystallen, häufig wärschenförmige u. baumähnlich verzweigte Gebilde, beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg. kugelige, an Lecithin erinnernde Aggregate. Im Original beschreiben und skizzieren die Vff. auch das Absorptionsspektrum eines Präparates aus Brennesseln in äth. Lsg.

Konz. HCl (von 30%iger an) nimmt unter B. neuer basischer Verbb. den größten Teil gefärbter Substanz aus der äth. Lsg. heraus; konz. HCl löst die feste Substanz langsam und unvollständig mit bläulichgrüner Farbe; leichter u. ohne sähen Rückstand löst konz. H_2SO_4 ; beim Verd. wird die Lsg. entfärbt und ein blauschwarzes Pulver gefällt; konz. HNO_3 zerstört es beim Kochen unter B. einer von Phytol herrührenden, farblosen Ä.-Schicht. Charakteristisch ist folgende Rk.: Beim Schütteln der äth. Lsg. mit konz. HNO_3 färbt sich der Ä. blau, die S. nimmt nichts Gefärbtes auf. Beim Verd. mit Ä. oder Waschen mit W. nimmt die äth. Lsg. wieder die olive Farbe an. In Eg.-Lsg. entsteht mit etwas konz. HNO_3 eine blaue Färbung, die schnell rotbraun und dann gelbbraun wird. In Chlf.-Lsg. gibt es mit Br eine grüne Lsg. — Komplexe Metallsalze. Die Lsg. in Eg. gibt mit Ferriacetat (oder $FeCl_3$) eine grünstichig blaue, in Durchsicht rote, schwach fluorescierende Lsg., welche durch HCl grün wird. Mit Zinkacetat entsteht eine blaugrüne, in der Durchsicht rote, stark fluorescierende Fl., die durch HCl blau u. beim Kochen grün wird. Mit Cupriacetat entsteht ein intensives, gegen S. beständiges Grün; auch in Pyridinlsg. entsteht mit der wss. Lsg. eines Cu-Salzes eine tiefgrüne komplexe Verb.

2. Stickstoffhaltige Spaltungsprodukte des Phäophytins. Spaltung des Phäophytins aus Brennesseln. Phäophytine aus verschiedenen Ernten einer Pflanze und aus verschiedenen Pflanzenarten zeigen in physikalischer und chemischer Hinsicht die größte Ähnlichkeit, erst bei den Prodd. der Spaltung durch konz. SS. oder alkoh. Lauge treten Differenzen in den basischen Eigenschaften, Spektrum, Farbe u. Löslichkeit zutage. Die Unters. der so entstehenden schwach basischen Substanzen und die Zerlegung ihrer Gemische ist nur durch die Methode der Trennung und Best. von Chlorophyllderivaten (WILLSTÄTTER, MIEG, LIEBIGS Ann. 350. 1; C. 1907. I. 267) möglich. Differenzen in den Spaltprodd. treten auch bei ein und demselben Ausgangsmaterial unter verschiedenen Bedingungen der Spaltung auf (z. B. Konzentration und Menge des alkoh. KOH, Dauer des Erhitzens etc.). Diese Spaltprodd. sind Phytochlorine u. Phytorhodine. Nachstehend ist zum Vergleich mit den Spaltprodd. aus Gras die Zus. der Gemische aus Brennesseln angegeben mit der Zahl für den Prozentgehalt der HCl, die sie reichlich aus Ä. extrahiert. Mit konz. HCl in der Wärme entsteht hauptsächlich ein Phytorhodin 7, in der Kälte bei längerem Stehen Phytochlorin 11, daneben 17. Mit alkoh. KOH in der Hitze sind Hauptprodd. Phytochlorin 1, 3 und 11, Nebenprodd. Phytorhodin 7 und schwächer basische Verbb. Bei der kalten Verseifung von 50 g phytolarmem Phäophytin ergaben sich an Spaltprodd.: 3,7 g gingen aus Ä. in 4%ige HCl, 9,0 g danach in 13%ige HCl, 20,3 g waren schwächer basisch. Die angesäuerte Lauge enthält nach Entfernung des Phytols und der gefärbten Prodd. keine organische Substanz, z. B. Glycerin mehr, sondern nur unorganische Salzmassen.

Phytochlorin e, $C_{56}H_{88}O_4N_4$ (?); entsteht mit dem Phytorhodin g bei der Verseifung von Phäophytin aus Gras in der Hitze; wird aus der äth. Lsg. von 3%ig. HCl reichlich, von 2%ig. beträchtlich extrahiert. Rechtwinklige, mattschwarze, in der Durchsicht hellgrüne Täfelchen (aus A.), schm. nicht bis 300°, all. in h. A., wl.

in k. A., wl. in Ä., l. in Ä. u. etwas W., sl. in Chlf., unl. in Bal.; die äth. Lsg. ist olivstichig grün, die Chlf.-Lsg. dunkelbraun, die HCl-Lsg. ist grünstichig blau u. wird beim Verd. reinblau; sl. in verd. NH_3 mit olivgrüner Farbe und dunkelroter Fluorescenz; ändert beim Aufbewahren u. Umkrystallisieren seine basischen Eigenschaften und erfordert dann zum Lösen 12—15%ige HCl; l. in Eg. mit violettstichig tiefblauer, in der Durchsicht roter Farbe, die beim Verd. rein blau, bei größerer Verd. fast farblos wird; die fast farblose Lsg. wird beim Erwärmen mit Kupferacetat intensiv grün durch B. einer komplexen Verb. — *Phytorhodin g*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$ (?); wird aus äth. Lsg. von 9%iger HCl reichlich, von 6%iger spurensweise, von 11%iger fast vollständig extrahiert; dunkelrote, fast schwarze, metallisch glänzende, derbe Prismen mit schiefer Endigung (aus Ä.), mkr. rhombenförmige Blättchen beim langsamen Verdunsten einer verd. äth. Lsg.; sintert bei 250°; einmal auskrystallisiert, ist es unl. in Ä. und Chlf.; fast unl. in Bal., Tolnol u. Essigester, sl. in A., ll. in sd. Eg., ll., aber nicht unverändert, in h. Aceton; ll. in NH_3 mit dunkelroter Farbe; beim Ansäuern entstehen Flocken, die in Ä. gehen (Herst. einer äth. Lsg.). Die Lsg. in Ä. ist dunkelweinrot mit einem Stich ins Blaue, in A. und Eg. blautstichig tiefrot mit schwach dunkelroter Fluorescenz, die Lsg. in HCl smaragdgrün. Trockenes Phytorhodin löst sich erst in 17—20%iger HCl, geht aber beim Verd. und Extrahieren in Ä. mit der ursprünglichen Farbe und Basisität.

Phytochlorin f aus Grünalgen, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_4$ (?); entsteht mit Phytorhodin h beim Erhitzen des Phäophytins mit methylalkoh. Kali neben sehr viel schwach basischen, ätherunl., amorphen Substanzen; geht aus äth. Lsg. in 12%ige HCl. Längliche, oft trapezförmige, in der Durchsicht grüne, in der Aufsicht schwarze (blauglänzende) Täfelchen (aus Ä.), sintert bei ca. 265—275° unter Zers.; swl. in Ä., wl. in A., ll. in Aceton, fast unl. in Bal.; die äth. Lsg. ist olivstichig grün u. rot fluorescierend, die alkoh. Lsg. olivbraun und auch fluorescierend, wl. in k., sl. in h. Eg. mit violettstichig blauer Farbe und roter Fluorescenz; die Lsg. in HCl ist blaugrün. Löst sich nach dem Trocknen in 17—20%iger HCl, die Lsg. hat dann wieder die ursprüngliche Farbe und Basisität. — *Phytorhodin h*; aus äth. Lsg., mkr., blauglänzend schwarze, rosettenförmige, krystallinische Aggregate; l. in Ä. mit weinroter Farbe; aus der Lsg. extrahiert 5%ige HCl sehr wenig, 7%ige sehr reichlich; die Lsg. in HCl ist grün; ll. in h. Eg. mit braunroter, bei starker Verdünnung oliver Farbe.

3. Der Alkohol des Phäophytins. Die Vff. schildern zuerst die Verseifung von möglichst fein gepulvertem Phäophytin aus Brennesseln und aus anderen Pflanzen mit konz. methylalkoh. Kali in der Wärme und geben dann die Eigenschaften des Phytols an; *Phytol*, $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}$, ist roh eine fast farblose, ziemlich dicke, ölige Fl. von sehr schwachem, an getrocknete Kräuter erinnerndem Geruch und schwachem, aber charakteristischem Geschmack; es verursacht Kratzen im Halse; mischt sich mit allen üblichen Lösungsmitteln klar u. erstarrt in fl. Luft zu einer glasigen M.; zersetzt sich beim Dest. im gewöhnlichen Vakuum vollständig, bei einem Druck von einigen Zehnteln mm zum Teil und wird dadurch zum Teil wl. in Methylalkohol; dest. unter 0,03—0,04 mm Druck unzers. bei 145° (bei der Dest. werden die heißen Wände des Kolbens schlecht genetzt, und die Substanz verflüchtigt sich auch nahe unterhalb des Kp. noch nicht) als farbloses, klares, mit Holzgeist u. den anderen organ. Solvenzien vollkommen mischbares Öl; D_4^{20} 0,864; D_4^{20} 0,852; rohes Phytol aus Brennesseln hatte $[\alpha]_D^{20} = +0,79^\circ$, war nach der Dest. im Vakuum optisch inaktiv. — Phytol wird in alkoh. Lsg. von Na nicht reduziert; es verbraucht in Eg.-Lsg. sofort, aber wenig Permanganat; addiert in Chlf.-Lsg. bei 0° sofort und ohne Entw. von HBr 1 Mol. Brom, darüber hinaus noch eine kleine Menge Br, wobei HBr gebildet wird. Das Bromid ist ein mit

Holzgeist mischbares Öl, das durch Na und Alkohol in Phytol zurückverwandelt wird; nebenbei entsteht ein mittels A. abscheidbares, krystallisierendes Bromid. Phytol trübt sich bei 125° schwach, bei 150–160°, noch mehr bei 170–180° scheiden sich Wassertropfen aus; beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 170–180° spaltet sich W. ab, und Phytol ist in ein in Holzgeist swl. Öl verwandelt; auch beim Erhitzen mit Eg. auf 200° ist das intermediär gebildete Acetat zers. zu einem in Holzgeist wl. Öle, das höhermolekulare O-haltige Verb. enthält.

Die Vf. bestimmten (vgl. das Original) die *Geschwindigkeit der Esterbildung des Phytols* und vergleichsweise des *Cetylalkohols* nach MENSCHUTKIN (LIEBIGS Ann. 195. 334; 197. 193). — *Na-Sals des Phytols*; entsteht in der äth. Lsg. des Phytols mit Na-Draht bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Siedehitze; ist ein phytol-ähnliches Öl, ll. in Ä. und PAe. (das *Na-Sals des Cetylalkohols*, unter gleichen Bedingungen dargestellt, ist in Ä. unl. Auch *Cholesterin* wird aus der äth. Lsg. durch Na ausgeschieden, ohne daß der Ä. alkal. Rk. annimmt). Phytolnatrium neigt nicht zu glatten Umsetzungen mit Acetylchloriden; die äth. Lsg. gibt mit p-Nitrobenzoylchlorid das Anhydrid der p-Nitrobenzoesäure. — *Phenylurethan des Phytols*, $C_{17}H_{35}O_2N = CO(NHC_6H_4OC_6H_{13})$; aus Phytol u. Phenylecyanat bei 100–120°; dickes, ll. Öl, schwer krystallisierbar zu farbl. Prismen (aus Holzgeist) vom F. 25,8–28,8°, zwl. in k. Methylalkohol, ll. bei gelinder Wärme. — α -*Naphthylurethan*, $C_{21}H_{27}O_2N = CO(NHC_{10}H_7OC_6H_{13})$; entsteht schon in der Kälte; farblose, radial angeordnete Nadeln (aus Methylalkohol), F. 23,5–29,5°, all. in Ä., Aceton, Bal. u. Lg.; Löslichkeit in Methylalkohol wie beim Phenylderivat. — Phytol in Eg.-Lsg. wird durch Chromsäure energisch oxydiert; erstes Oxydationsprod. ist ein grünes, in was. Lauge unl., Cr in komplexer Bindung enthaltendes Öl; beim Kochen mit konz. alkoh. KOH geht das Metall heraus, und es entsteht eine Verb. $C_{20}H_{40}O_2$, ein dickes, indifferentes Öl; die fortgesetzte Oxydation führt zu einer Verb. $C_{20}H_{34}O_6$, einer ölförmigen, in W. l. Carbonsäure, die sich aus h. W. umscheiden läßt und in der Wärme $\frac{1}{2}$ mehr Alkali als in der Kälte zur Neutralisation verbraucht (hochmolekulare Lactonsäure?). Die S. bildet viele wl. Salse; das Ba-Salz ist swl. und gut krystallisiert. — *Phyten*, $C_{10}H_{20}$; Phytol gibt mit Eg.-HJ in der Kälte ein Jodid, das kein Br mehr addiert und bei der Reduktion mit Zinkstaub sich in diesen KW-stoff $C_{10}H_{16}$ verwandelt; farb- und geruchloses, ziemlich leicht bewegliches Öl, $Kp_{7,5}$. 167–168°, $Kp_{0,04-0,08}$. 106,5–108°; netzt (im Gegensatz zum Phytol) die Glaswände gleichmäßig und verflüchtigt sich schon erheblich unterhalb seines Kp.; zwl. in h. Ä. und Methylalkohol, wl. in Eg., all. in PAe., Chlf. und Aceton; D_4^{20} . 0,817; reduziert in Eg.-Lsg. $KMnO_4$ langsam, addiert 1 Mol. Br, besonders rasch, wenn man die molekulare Menge Br auf einmal zugibt.

Nebenprodukte der Destillation des Phytols. Phytol aus Gras hinterließ einen in Methylalkohol ll. Rückstand von wenig abweichender Zus., Phytol aus Brennesseln hinterläßt ein in Methylalkohol swl. dickes Öl von der annähernden Formel eines (H-ärmeren?) Äthers ($C_{40}H_{78}O$ oder $C_{40}H_{74}O$?). — Bei der Dest. des Phytols unter 1 mm Druck tritt als Zwischenprod. der *Aldehyd des Phytols* (?), $C_{30}H_{58}O$, auf, ein in Methylalkohol wl. Öl; er liefert ein öliges *Oxim*, das man durch Fällen mit Holzgeist aus Hexan reinigen kann. Bei der Dest. des Phytols im Vakuum der Wasserstrahlpumpe spaltet es H_2O ab unter B. eines ungesättigten KW-stoffs $C_{30}H_{56}$ (*Phytadien*) vom Kp_{23} . 185–188°. (LIEBIGS Ann. 354. 205–58. 24/6. [30/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polyt.) BLOCH.

M. Tswett, *Zur Chemie des Chlorophylls. Über Phylloxanthin, Phyllocyanin und die Chlorophyllane*. Vf. kommt auf Grund seiner Unters. (bezgl. Einzelheiten cf. Original) zu dem Ergebnis, daß das Blattgrün oder *Chlorophyll* nicht, wie allgemein angenommen, ein mit gelben Farbstoffen gemischtes grünes Pigment ist.

Die vermeintliche grüne Komponente des Blattgrüns ist ein Gemisch zweier Farbstoffe (*Chlorophylline* α und β), von welchen das reichlicher vorhandene (α) als blau zu bezeichnen ist. Jedes dieser Chlorophylline liefert unter Einw. der schwachen SS. ein besonderes Derivat (*Chlorophyllane* α und β). Chlorophylline wie Chlorophyllane sind durch charakteristische, vielbandige Absorptionsspektren gekennzeichnet. Chlorophyllane besitzen keine saure Eigenschaften. Ihre äther. Lsgg. mit A. u. KOH versetzt, geben charakteristische Farbumschläge. Chlorophyllane (oder Chlorophylline) lösen sich unter Zers. in konz. Mineralsäuren, wobei die Lsgg. annähernd die Farbe annehmen, welche der äther. Lag. des entsprechenden Stammchlorophyllins eigen ist. E. SCHUNCKS Phyllocyanin ist das Prod. der Einw. von HCl auf Chlorophyllan α , während Phylloxanthin aus Chlorophyllan β stammt (vielleicht mit demselben identisch ist). Phylloxanthin (oder Chlorophyllan β) ist unter bisher bekannten Bedingungen nicht in Phyllocyanin (versetztes Chlorophyllan α) umwandelbar. (Biochem. Ztschr. 5. 6—32. 15/7. [14/6.] Warschau. Phyto-physiol. Inst. d. Univ.)
ROMA.

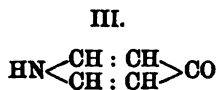
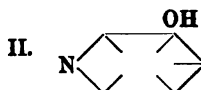
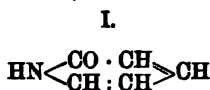
L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls*. Entgegnung auf die vorstehend referierte Mitteilung von TSWETT. (Biochem. Ztschr. 5. 344—45. 12/8. [20/7.])
ROMA.

Frederick B. Power u. Frank Tutin, *Chemische Untersuchung von Eriodictyon*. Neben den bereits (S. 246) beschriebenen Verbb. wurden aus dem alkoh. Extrakt der Droge Eriodictyon noch folgende Substanzen isoliert: Bei der Wasserdampfdest. geht eine geringe Menge eines ätherischen Öles vom charakteristischen Geruch der Droge über; es sd. zum größten Teil zwischen 150 und 190°, zum Teil bis 245°; ll. in 70%ig. A.; D_{15}^{20} 0,9372; $\alpha_D = -0^\circ 24'$ (im 25 mm-Bohr). Im was. Dest. sind Ameisensäure und Essigsäure enthalten. Der Rückstand der Dest. wird mehrfach mit h. W. behandelt, wobei eine große Menge Harz zurückbleibt; aus dem vereinigten Waschwässern scheidet sich bei längerem Stehen eine halb feste, gelbe Substanz ab. Im W. gel. bleiben *Eriodictyol* und *Homoeiriodictyol*, welche nach dem Einengen mit Äther extrahiert und diesem wieder mit gesättigter Sodalg. entzogen werden (S. 246). Aus der ausgeätherten, was. Lag. fällt basisches Bleiacetat eine größere Menge nicht krystallisierenden *Tannins*, u. im entbleiten Filtrat bleibt eine große Menge *Glucose* zurück. Das von THAL (Pharm. Ztschr. f. Badland 22. 257) beschriebene Glucosid „Ericolin“ konnte nicht gefunden werden; dagegen ist das „Ericinol“, von THAL für das hydrolytische Spaltungsprod. des Ericolins gehalten, nichts anderes als Furfurol, das bei der Einw. von verd. H_2SO_4 auf den Blätterextrakt aus den großen Mengen der vorhandenen Kohlehydrate als flüchtiges Prod. entsteht. — Die oben erwähnte, gelbe Substanz ist unreines Homoeiriodictyol; sie ist wahrscheinlich die von QUIRINI beschriebene „Eriodictyonsäure“ (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 25. 404; 26. 159).

Das Harz wird nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Der PAe.-Extrakt wird mit viel w. Ä. aufgenommen, aus dem sich beim Stehen ein fester Körper abscheidet, welcher bei 8 mm Druck destilliert wird; er erweist sich als *Pentatriacontan*, $C_{35}H_{71}$, farblose Tafeln aus Essigester, F. 74,5—75°. — Durch Schütteln mit Sodalg. wird dem Ä. *Cerotinsäure*, $C_{27}H_{54}O_2$, entzogen, welche nach der Dest. im Vakuum glänzende Tafeln aus Essigester, F. 79°, bildet. Aus dem Ä. wird nach dem Einengen eine weitere krystallinische Abscheidung gewonnen, welche nach der Dest. bei 10 mm farblose Tafeln aus Essigester, F. 62°, bildet; es liegt wahrscheinlich *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, vor. Im Rückstand des Ä. wurde eine kleine Menge einer bei 136—137° schm. Substanz gefunden, welche die charakteristischen Farbenrkk. des *Phytosterins* gab. Neben der Cerotinsäure waren noch *Ameisensäure* und *Buttersäure* vorhanden.

Aus dem Ätherextrakt des Harzes wird durch Ausschütteln mit Sodalg. neben der Na-Verb. des Homoeriodictyols eine gelbe Lsg. erhalten, aus welcher H_2SO_4 die Verb. $C_{12}H_{12}O_6$ fällt, goldgelbe Flitter aus A., welche bei 337° noch nicht schm., swl. in A. und Essigester, unl. in den übrigen Mitteln; l. in Alkalien und konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert sie eine Acetylverb., welche Nadeln aus einem Gemisch von Essigester und A., F. $213-215^\circ$, bildet. (54. Jahresvers. d. Amer. Pharmac. Association zu Indianapolis. Sept. 1906. London. Wellcome Chem. Research Lab.; Sep. 18 SS.) FRANZ.

Frank Baker und Edward Charles Cyril Baly, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. VII. Teil. *Pyridin und einige seiner Derivate*. Es war früher gezeigt worden, daß der Eintritt eines Substituenten mit Residualvalenzen (BALY, COLLIE, Journ. Chem. Soc. London 87. 1332; C. 1905. II. 1241) eine wesentliche Veränderung des Absorptionsspektrums herbeiführt. In analoger Weise unterscheiden sich die Spektren des *Pyridins*, der *Picoline* u. des *2,6-Lutidins* von dem des Benzols, so daß in diesen Verbb. durch die Anwesenheit des ungesättigten N ebenfalls eine starke Hemmung der Benzolautomerie eintreten ist, die durch Zusatz von HCl, wobei der N gesättigt wird, aufgehoben wird. Ein ähnlicher Effekt wird durch Ersetzung der H des Pyridins durch Cl erreicht, wonach die eintretenden Cl die Residualvalenzen des N zu sättigen scheinen. Im Einklang hiermit steht die bekannte Tatsache, daß die basischen Eigenschaften des Pyridins durch Chlorieren vermindert werden. Gleichzeitig bewirkt die so erfolgende Beschwerung der Molekel eine Verzögerung der Schwingungsperioden, die in einer Verschiebung des Absorptionsbandes zum Rot hin zum Ausdruck kommt. — Aus der Ähnlichkeit der Spektren des *1-Methyl-2-pyridons* und des α -*Pyridons* (I.) folgt die Ketonnatur des letzteren, während die starke Verschiebung des Absorptionsbandes des β -*Pyridons* (II.) bei Zusatz von Natriumäthylat zum roten Teil des Spektrums auf eine Analogie mit dem Phenol hinweist. Schließlich ist für das γ -*Pyridon* (III.) eine Verwandtschaft mit den Monoketonen (STEWART,



BALY, Journ. Chem. Soc. London 89. 489; C. 1906. I. 1778) festzustellen, die sich im Vergleich mit *Phoron* zeigt. — γ -*Lutidon* besitzt ein ähnliches Spektrum. Die hier gezogenen Schlüsse finden in dem Verhalten der drei Pyridone gegen CH_3J u. Alkali ihre Bestätigung. — γ -*Äthoxylutidin* besitzt keine Absorptionsstreifen. — *2,4,6-Trimethyl-4'-dihydropyridin-3,5-dicarbon säureäthylester* u. *Citrasinsäure* zeigen ein auffallendes Band, das auf Isorropesis zurückzuführen ist. — *Citrasinsäure-äthylester* erweist sich als Phenol, was mit seinen sauren Eigenschaften übereinstimmt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 157—58. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1122—32. Juli. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) FRANZ.

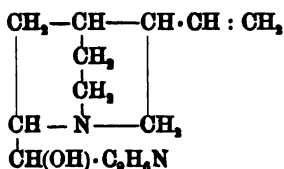
L. Barthe, *Über einige neue Bromderivate des Pyridins*. Läßt man zu einem Gemisch aus gleichen Volumina Pyridin und Natriumhypobromit nach und nach unter Rühren HCl zufließen, erhitzt das Gemisch, nachdem sämtliches Brom in Freiheit gesetzt ist, am Rückflußkühler, dampft die goldgelbe Lsg. auf dem Wasserbade ein und zieht den Rückstand mit absol. A. aus, so erhält man ein *Pyridin-bromhydrat*, $C_5H_5N \cdot HBr$, in Form weißer, äußerst zerfließlicher, leicht in über-schmolzenem Zustande verbleibender Krystalle vom F. 25° , die sich über H_2SO_4 zers., über geschmolzenem $CaCl_2$ aber aufbewahrt werden können. Das Salz ist l. in W. und A., unl. in Ä. und Chlf. Die wss. Lsg. reagiert sauer und kann durch

Lauge in Ggw. eines geeigneten Indicators titriert werden; durch PtCl_4 und AuCl_3 werden die Lsgg. nicht gefällt.

Setzt man in einem auf dem Wasserbade erhitzten Gemisch von Pyridin und überschüssigem Natriumhypobromit nach und nach durch HCl sämtliches Brom in Freiheit oder trägt in die oben erwähnte goldgelbe Lsg. Brom bis zur Sättigung ein, so krystallisiert beim Erkalten ein *Tribrompyridin*, $\text{C}_5\text{H}_2\text{NBr}_3$, in rötlichen Nadeln aus, die noch etwas freies Brom enthalten, dieses aber an der Luft oder über H_2SO_4 verlieren. F. $89-90^\circ$, Kp_{760} . 230° , wl. in Ä. und Chlf. , l. in absol. A. ohne Zers., rufen in einer wss.-alkoh. Sublimatlsg. sofort einen gelblichweißen Nd. hervor, werden in alkoh. Lsg. durch PtCl_4 und AuCl_3 gefällt.

Versetzt man Pyridin vorsichtig mit Brom, verjagt den Überschuß an letzterem auf dem Wasserbade, zieht den gummiartigen Rückstand mit absol. A. aus und stellt die so resultierende Lsg. ins Vakuum, so scheidet dieselbe nach monatelangen Stehen farblose, etwas zerfließliche Krystalle von *Monobrompyridin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NBr}$, F. 212° unter Bräunung, ab. Dieses Monobrompyridin ist indifferent gegen Lackmuspapier, wird durch Alkalilaugen sofort zers. und in alkoh. Lsg. durch AuCl_3 und PtCl_4 gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 75-77. [1/7.].) DÜSTERBEHN.

Paul Rabe, Über die Umwandlung des Narkotins in Nornarcein; ein Beitrag zur Kenntnis der Chinatoxine. Unter den vier denkbaren Formulierungen für das Cinchonin entscheidet sich Vf. für nebenstehende, da sie die beobachteten Erscheinungen am besten erklärt (vgl. LIEBIGE Ann.

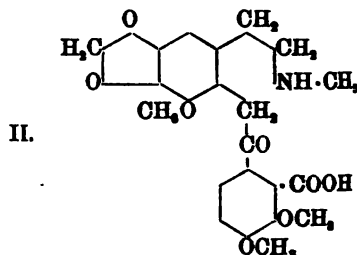
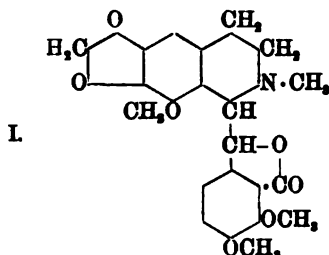


350. 180; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2013; C. 1907. I. 173; II. 74). — Zu ihrer weiteren Begründung hat Vf. das Studium der Oxydationsvorgänge (S. 75) wieder aufgenommen. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert *Cinchonin* eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, die sich von jenem durch die Fähigkeit, ein Oxim zu bilden, unterscheidet.

Schwach gelbliche, rhombische Blättchen oder Nadelchen aus verd. A.; F. 126 bis 127° . — Die Einw. sd., verd. Essigsäure auf *Narkotin* veranschaulicht folgendes

Schema: Narkotin $\rightarrow$ Gnoskopin $\begin{cases} \text{Ketonbase (Nornarcein)} \\ \text{Kotarnin} + \text{Mekonin.} \end{cases}$ Das mit Narkotin isomere Gnoskopin ist optisch inaktiv u. schm., aus $\text{Chlf.} + \text{A.}$ umkrystallisiert, bei

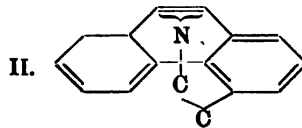
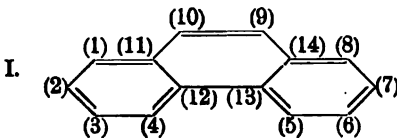
$232-233^\circ$; es dürfte durch Racemisierung aus dem Mutteralkaloid entstehen. Beim Behandeln mit verd. Essigsäure liefert das Gnoskopin ebenso wie Narcein (I.) durch Aufnahme von H_2O das Nornarcein (II.); daneben treten als Spaltungsprodd. des



Narkotins *Kotarnin* und *Mekonin* auf. Hierdurch unterscheidet sich das Narkotin vom Cinchonin, das zwar bei der Einw. von verd. Essigsäure ebenfalls in eine Ketonbase übergeht, hierbei aber keinen Zerfall in kleinere Bruchstücke erleidet. Nornarcein, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}$, durch 72-stdg. Erhitzen von Narkotin mit Kgw. und W.

auf 105—110° u. Behandeln des Rk.-Prod. mit NaOH. Prismatische Krystalle aus A.; F. 229° unter Zers. Beim Umkrystallisieren aus W. oder beim Ausfällen aus der Lsg. in NaOH mit CO₂ erhält man das Prod. in verfilzten Nadelchen mit 3 Mol. W. In dieser Form hat es den unscharfen F. 205—222° unter Zers. Es gibt bei 105° das W. ab, ist dann sehr hygroskopisch und zers. sich bei 147°; ll. in sd. A.; optisch inaktiv. — C₂₂H₂₆O₆N·HCl·H₂O, prismatische Stäbchen aus verd. HCl; F. 144°; ist nach Verlust des W. bei 105° sehr hygroskopisch. — Das Nornarcein ist beständig gegen verd. Essigsäure. — *Salssaures Oximanthhydrat*, C₂₂H₂₆O₆N₂Cl, durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Ketonbase, krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol; F. 138°; färbt sich im direkten Licht gelb. — Durch Einw. von Silbercarbonat erhält man hieraus das *Oxim*, C₂₂H₂₆O₆N₂, rhombische Blättchen aus verd. A.; F. 171°; ll. in W.; wl. in A. — *Jodmethylat des Narceinmethylesters*, C₂₂H₂₆O₆NJ, entsteht sowohl aus Narcein wie aus Nornarcein beim Behandeln mit Natriummethylat u. CH₃J in Methylalkohol. Krystalle aus A.; F. 207 bis 208°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3280—87. 20/7. [8/7.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

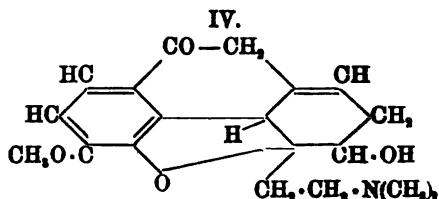
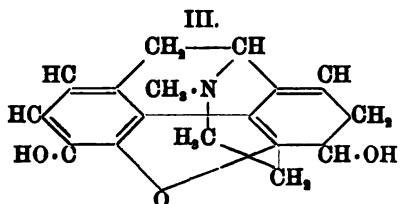
Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins*. XII. Mitteilung: Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein, *Über die Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes im Kodein und über die Konstitution der Morphinumalkaloide*. Wenn man das *Morphin* als Derivat des Phenanthrens (I.) auffaßt (vgl. hierzu: Vff., S. 159 u. 162), so fehlt an der definitiven Erledigung der Konstitutionsfrage jetzt nur noch die experimentelle Ermittlung der Haftstellen des N-haltigen Seitenringes. PSCHORE (S. 156) glaubt, daß diese Frage durch die Annahme seiner „*Pyridinformel*“ des *Morphins* gelöst sei, die sich im wesentlichen auf den Nachweis stützt, daß im Apomorphin die Seitenkette am Kohlenstoffatom 8 des Phenanthrenkerns haftet, und die gleiche Annahme auch in bezug auf das *Morphin* macht; diese Formel hat den Vorzug, daß sie eine nahe Verwandtschaft des *Morphins* mit anderen Opiumalkaloiden (Papaverin, Narkotin, Laudanin und Laudanosin) zum Ausdruck bringt, steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen der weiteren Unters. des *Pseudokodeins* und des aus diesem gewonnenen Ketons, des *Pseudokodeinons* (vgl. hierzu weiter unten). Vff. ziehen aus den hierbei erhaltenen Resultaten den Schluß, daß im *Morphin* der N-haltige Nebenring eine Brücke bildet, welche die Stelle 5 mit einem der sogen. Brückenkohlenstoffatome (9 und 10) des Phenanthrenkerns verbindet. Im *Morphin* wäre demnach das Skelett II. anzunehmen. Hierfür sprechen



folgende Tatsachen und Überlegungen: Das *Jodmethylat des Pseudokodeinons* erleidet beim Erhitzen mit A. eine Aufspaltung, die der von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3499; C. 1904. II. 1320) aufgeklärten Reaktion beim Kodeinonjodmethylat ganz analog ist und ebenfalls ohne Verschiebung von Substituenten verlaufen dürfte. Das sich hierbei ergebende N-freie Spaltstück ist mit dem Phenanthrenkörper aus Kodeinon isomer. Durch Methylierung geht es in 3,4,8-Trimethoxyphenanthren (vergl. PSCHORE, BUSCH, S. 158) über. Das *Pseudokodeinon* enthält mithin den Carbonylsauerstoff in Stellung 8, und bei der *Umwandlung von Kodein in Pseudokodein* ist eine Verschiebung des Alkoholhydroxyls von 6 nach 8 anzunehmen, obwohl sie nicht nur — wie dies früher immer geschehen ist — mittels Mineralsäuren, sondern auch schon durch Schmelzen mit Oxalsäure gelingt (hierbei

tritt als Nebenprod. das *Pseudoapokodein* auf; vgl. das folgende Ref.). Die Haftstellen des Nebenringes verschieben sich bei der erwähnten Wanderung des Hydroxyls nicht, denn Pseudokodein läßt sich noch in das gleiche *Desoxykodein* überführen, welches die Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 376; C. 1907. I. 741) bereits aus dem Kodein, bzw. Chlorokodid dargestellt haben. Die Kohlenstoffkette des Nebenringes kann somit weder im Pseudokodein, noch im Morphin, und weiterhin auch nicht im Kodein und Thebain, an Stelle 8 haften. Diese Stelle ist in den Morphinumalkaloiden nicht substituiert. Bei der *Bildung des Apomorphins aus dem Morphin* muß die Kohlenstoffkette des Nebenringes von ihrer ursprünglichen Haftstelle abgelöst werden und dann erst sekundär (durch einen Kondensations- oder Additionsvorgang) an dieser Stelle substituierend eingreifen. Hierbei scheint ein von L. ACH bei der technischen Apomorphindarst. entdecktes *Isomeres des Chloromorphids*, mit dessen Unters. Vf. noch beschäftigt sind, eine wesentliche Rolle zu spielen. Die Entstehung des Apomorphins wird hiernach zu einem viel komplizierteren Prozeß, als PSCHORR annimmt, und deshalb verlieren die von letzterem auf diese Umsetzung gegründeten Schlußfolgerungen bezüglich der Haftstellen des Nebenringes im Morphin selbst an Beweiskraft. — Stelle 6 kann wegen der Kodeinonbildung nicht als Anlagerungspunkt des Nebenringes in Betracht kommen, und Stelle 7 scheidet hierfür aus dem Grunde aus, weil sich im Kodeinon und Pseudokodeinon mit Hilfe der CLAISEN'schen Rkk. die Gruppierung $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$ nachweisen läßt, die nur bei Annahme einer Methylengruppe zwischen 6 und 8, also in 7, möglich ist. Die Stellen 13 und 14 kommen als Haftstellen für den Nebenring deshalb nicht in Betracht, weil auch im völlig aromatischen Thebain die Seitenkette $\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{N}$ noch am Benzolkern III. haftet.

Im Anschluß hieran zeigen Vf., daß auch in den *Methylmorphinmethinen* als Haftstelle für die Seitenkette $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nur die Stellung 5 im tetrahydrierten Benzolkern III. übrig bleibt (vergl. hierzu FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3234; C. 1905. II. 1444), und stellen dann die *neue Morphinformel* (III.) auf, welche dieses Alkaloid — infolge gleichzeitiger Bindung von O und C an das C-Atom in Stellung 5 — als ein Chinol erscheinen läßt. Für die Annahme der Doppelbindung zwischen 8 und 14 war der Ketoncharakter der *Methinbase aus Oxykodein* (S. 162) maßgebend, der nunmehr Formel IV. zugesprochen wird. —



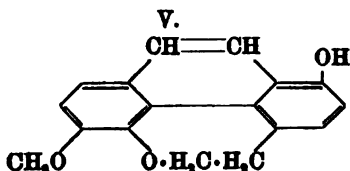
Aus der Verschiebung dieser Doppelbindung nach 14,13 beruht nach Ansicht der Vf. die *Umwandlung von α - und β -Methylmorphinmethin in die γ - und δ -Verb.* — Da sich das *α -Methylmorphinmethin* aus Pseudokodein nicht in gleicher Weise wie das α - u. γ -Derivat isomerisieren läßt, so muß im Pseudokodein die Doppelbindung bereits zwischen 13 und 14 angenommen werden, was auch mit dem Charakter dieser Base als sekundärer Alkohol im Einklang steht.

Konstruiert man die neue Morphinformel am Modell, so findet man, daß infolge der Hydrierungsstufe der Kerne II. und III. der N-haltige 7-Ring hier nur sehr geringe Spannung besitzt, daß diese Spannung aber beim Thebain mit nur dihydriertem Kern III. wesentlich größer ist, u. bei völligem Aufhören der Hydrierung zur Ablösung des Brückenringes führen muß, wie z. B. bei der Thebain-

Morphothebain- und Apomorphinbildung. — Bei der Entstehung des Thebenins aus Thebain oder Kodeinon dürfte, ebenso wie beim Übergang des Kodeins in Pseudokodein, eine Verschiebung des Hydroxyls von 6 nach 8 erfolgen, denn Pseudokodeinon liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Triacetylthebenin. Ist aber das Thebenin ein Derivat des 3,4,8-Trioxypheanthrens, so erhält das Thebenol Formel V.; in ihm ist dann ein O-haltiger Ring von anderem Typus anzunehmen als im Phenylidihydrothebenol, in welchem nach FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3234; C. 1905. II. 1444) der Sauerstoff in 6 an der Ringschließung beteiligt ist.

In ihrer vorangegangenen Mitteilung (S. 159) hatten Vff. angegeben, daß Pseudokodein und das nach SCHREYER u. LEES dargestellte Isokodein bei der Oxydation mit CrO_3 das gleiche, von ihnen als Isokodeinon bezeichnete, bei 174–175° schm. Keton liefern. Inzwischen ist aber von LEES u. TUTIN (Proceedings Chem. Soc. 22. 253; C. 1907. I. 352) nachgewiesen worden, daß jenes Isokodein ein Gemisch zweier Basen (F. 145°, bew. 170°) ist. Letztere haben Vff. nunmehr als identisch mit Pseudokodein erkannt; das bei 174° schm. Keton dürfte demgemäß aus dieser Base entstanden sein und soll deshalb nunmehr Pseudokodeinon heißen. Die Existenz des Isokodeins ist trotzdem nicht zweifelhaft, da man aus ihm das gut charakterisierte γ -Methylmorphimethin darstellen kann. — Beim Erhitzen mit Alkohol auf 160–170° zerfällt das Pseudokodeinonjodmethylat in flüchtige Basen und ein nicht krystallisierbares Methoxydioxyphenanthren, dessen Diacetylderivat bei 155–156° schm., und das beim Erhitzen mit CH_3J und NaOCH_3 -Lsg. in einer N-Atmosphäre 3,4,8-Trimethoxyphenanthren ergibt. Blättchen aus 20 Tln. A.; F. 136–137°. — Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Nadeln; F. 127–129°. — Dibrom-3,4,8-trimethoxyphenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2(\text{OCH}_3)_3$. Verfilzte Nadeln, die, aus A., dann aus Eg. umgel., bei 140–142° schm. — Die Reduktion des Chlorokodids wird besser als nach dem früheren Verf. mit $\text{Zn} + \text{A.}$ bewirkt; das hierbei entstehende Desoxykodein, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, haben Vff. nunmehr auch aus dem Pseudokodein gewonnen, indem sie dasselbe mit PCl_5 in das nicht krystallisierbare Pseudochlorokodid (Jodmethylat, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NClCH}_2\text{J}$; Blättchen aus Methylalkohol; F. 185–186° unter Zers.) überführten und letzteres dann reduzierten. — Zur Identifizierung des Desoxykodeins ist das Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl} + \text{C}_5\text{H}_5\cdot\text{OH}$, am besten geeignet; gegen 165° unter Aufschäumen schmelzende, in absol. A. wl. Krystalle; $[\alpha]_D^{25}$ (in wss. Lsg.) = +86°. — Der Nachweis einer $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe im Pseudokodeinon wurde durch Darst. einer (öligen) Benzalverb. (Jodmethylat, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{J}$; Rechteckige Nadeln und Blättchen aus Methylalkohol + wenig W.; zers.

sich bei ca. 250°), einer Isonitrosoverbindung, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ (gelbes Pulver, das sich unter Schwarzfärbung allmählich von etwa 200° ab zers.) u. eines wohl als Pseudokodein-7,8-dionphenylhydrason anzusprechenden roten Benzol-asoderivates erbracht. — Auch im Kodeinon läßt sich durch Kuppeln mit Benzoldiazonium-acetat eine Methylengruppe nachweisen; die



hier erhaltene rote M. scheint das Acetat des zu erwartenden Kodeindionphenylhydrasons, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, zu sein. Die Verb. färbt Wolle im essigsauren Bade gelb, ist swl. in W., Ä., Lg., ll. in A., Essigester, Chlf.; beim Umlösen aus wenig A. geht ihre Farbe in Gelb über, und es scheiden sich dann lanzettförmige Krystalle aus, die von etwa 175° ab sintern u. unscharf von 210–220° schmelzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3341–55. 20/7. [6/7.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Ludwig Knorr, Zur Kenntnis des Morphins. XIII. Mitteilung. Ludwig Knorr u. Paul Roth, Über die Einwirkung von Oxalensäure auf Kodein. Durch XI. 2.

Schmelzen von *Kodein* mit Oxalsäure haben BECKETT u. WRIGHT 1875 eine Reihe basischer Stoffe erhalten, die sie als *Polymerisationsprodd.* des Kodeins auffaßten und *Di-, Tri- u. Tetrakodein* nannten. Die Wiederholung dieser Vers. ergab des Vff. nur zwei gut charakterisierte basische Prodd., von welchen das eine (wohl das „Dikodein“ von B. und W.) als *Pseudokodein* erkannt wurde, während das andere die Zus. $C_{18}H_{19}O_3N$ (= Kodein - H_2O) hatte und in besserer Ausbeute aus *Pseudokodein* entstand. Aus diesem Grunde und weil in der Literatur unter dem Namen „*Apokodein*“ bereits mehrere schlecht charakterisierte Kodeinderivate (das vermutlich mittels $ZnCl_2$ gewonnene Apokodein des Handels enthält wahrscheinlich *Apomorphin*) beschrieben sind, soll die neue Base den Namen *Pseudoapokodein* führen. Man stellt sie am besten durch 3-stünd. Erhitzen von Kodein oder Pseudokodein mit der 3-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure auf 150° her und trennt sie vom Pseudokodein auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen $NaOH$ oder der viel geringeren Löslichkeit in A. Pseudoapokodein krystallisiert aus A. in oft mehrere Zentimeter langen Lamellen der Zus. $C_{18}H_{19}O_3N + C_2H_5 \cdot OH$, die unter Aufschäumen bei $100-110^\circ$ schm.; unl. in W., ll. in verd. SS. und $NaOH$; aus der alkal. Lsg. fällt viel $NaOH$ das gelatinöse Na-Salz. — Die neue Base hat demnach phenolartigen Charakter und ist wahrscheinlich der *3-Methyläther des Apomorphins*. — Von ihren Salzen mit Mineralsäuren ist das in W. wl. Jodhydrat, $C_{18}H_{19}O_3N \cdot HJ$ (Nädelchen aus W.; F. ca. 288° unter Zers.) gut zur Erkennung und Isolierung geeignet. — Bei 5-stünd. Kochen mit Acetanhydrid geht das Pseudoapokodein in ein (*O,N*-(?)-*Diacetyl*derivat, $C_{22}H_{23}O_4N$, über; Blättchen mit $1H_2O$ aus verd. A.; F. 135° nach voraufgehendem Sintern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3355–58. 20/7. [67.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELNER.

G. Barger u. H. H. Dale, *Ergotoxin und einige andere Bestandteile des Mutterkorns*. (Vgl. S. 163.) Nach dem Studium der chemischen Eigenschaften des *Ergotoxins* wird nun die allgemeine physiologische Wrkg. des reinen Alkaloids untersucht, und die so gewonnene Erfahrung zur Charakterisierung der zahlreichen Substanzen, welche als aktive Stoffe des Mutterkorns beschrieben worden sind, benutzt. Es wird festgestellt, daß von den charakteristischen Wrkgg. des Mutterkorns die von ROBERT der „*Sphacelinsäure*“ (Realencyklopädie d. ges. Pharmazie, 1889. Artikel „Mutterkorn“) und von JACOB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 39. 104) dem „*Sphacelotoxin*“ zugeschriebenen Wrkgg. wie Ataxie, Dyspnoe, Speichelfluß, gastro-intestinale Reizung und Brand u. ferner die von DALE (Journ. of Physiol. 34. 163; C. 1906. II. 141) beobachteten physiologischen Wrkgg. des Ergotins von dem Ergotoxin ausgehen. Dagegen ist das Anhydrid des Ergotoxins, das *Ergotinin*, nur wenig, wenn überhaupt, wirksam; es ist ohne Zweifel mit JACOBs inaktivem Alkaloid „*Secalin*“ identisch. Mit Ergotinin beobachtete Wrkgg. stammen wohl ausnahmslos von anwesendem Ergotoxin, welches sehr leicht gebildet wird, wenn man das swl. Ergotinin durch Zusatz von Eg., Phosphorsäure oder wenig $NaOH$ in Lsg. bringen will. — *Hydroergotinin* ist identisch mit Ergotoxin. (In einer Privatmitteilung an die Vff. stimmt KRAFT dieser Auffassung zu.)

ROBERTS „*Cornutin*“ unterscheidet sich vom Ergotoxin durch seine Unlöslichkeit in A. und durch sein ll. Chlorhydrat und ferner durch die strychninähnliche Erregung von Krämpfen in Fröschen, die allerdings von MEULENHOF nicht beobachtet werden konnten. Es enthält wahrscheinlich etwas Ergotoxin und daneben vielleicht eine andere wirksame Substanz, die möglicherweise ein Zersetzungsprod. desselben ist. „*Cornutin-Keller*“ ist nach KELLERs Isolierungsverf. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 32. 121; 34. 65) und SANTESSONs physiologischer Untert. (Skandinav. Archiv f. Physiol. 13. 107) durch Ergotoxin verunreinigtes Ergotin. — JACOBs „*Chrysotoxin*“ und ROBERTS „*Sphacelinsäure*“ sind inaktive Stoffe, deren

eine geringe Menge des aktiven Alkaloids anhaftet; die kolloidale Natur der Salze des Ergotoxins scheint die Ursache davon zu sein, daß die Harze, Fette und Farbstoffe des Mutterkorns nicht völlig von ihm befreit werden können; zwei weitere Präparate JACOBJS: „Secalintoxin“ u. „Sphacelotoxin“ sind ein Gemisch von Ergotoxin und Ergotinin und unreines Ergotoxin. — Präparate nach der Britischen Pharmakopöe zeigen nach den Angaben verschiedener Beobachter (vgl. SOLLMANN, BROWN, Journ. Amer. Med. Assoc. July 1905) starke u. besondere Wrkgg., so daß die Anwesenheit eines anderen aktiven Stoffes neben Ergotoxin sehr wahrscheinlich ist. Dieser ist aber nicht das Clavin VAHLENS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 131; C. 1906. 690), denn letzteres erweist sich bei der chemischen Unters. als ein physiologisch völlig indifferentes Gemisch von *Leucin* und *Asparaginsäure*. (In einem Anhang wird eine Privatmitteilung VAHLENS an die Vff. wiedergegeben, nach welcher VAHLEN das Vorhandensein einer Aminocaprinsäure bestätigt; die Wrkg. des Clavins soll aber von einem anderen, stickstofffreien und nicht sauren Körper ausgehen.) Nach dem Ergebnis dieser Unters. kann eine beträchtliche Vereinfachung in der Pharmakologie des Mutterkorns durchgeführt werden. (Bio-Chemical Journ. 2. 240—99. Juli [3/4.] Herne Hill. London. The Wellcome Physiol. Research Lab.; Sep.)

FRANZ.

P. A. Levene u. J. A. Mandel, *Über die Analyse der Spaltprodukte des Milchnucleoproteids*. Vff. erhielten aus dem *Milchnucleoprotein* auf 100 g berechnet die folgenden Mengen Spaltprodd.: Glykokoll u. Alanin 1,5 g, Valin, Leucin, Phenylalanin 5,5 g, Asparaginsäure 0,2 g, Glutaminsäure 25,0 g, Tyrosin 1,5 g, Histidin 0,2 g, Arginin 1,0 g, Lysin 3,0 g, Thymin 0,2 g, Cytosin 0,6 g, Adenin 0,8 g, Guanin 2,0 g. (Biochem. Ztschr. 5. 33—44. 15/7. [21/8.] ROCKEFELLER Inst. for Medic. Research. N. Y. und New-York. Univ. and Bellevue Medical College.)

ROMA.

Otto von Fürth und Ernst Jerusalem, *Über die chemische Stellung der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure)*. Im Gegensatz zu der Ansicht BANGS, der die Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure) sehr wesentlich von anderen Nucleinsäuren verschieden fand, konnten Vff. durch vorliegende Verss. feststellen, daß das Mol. der Pankreasnucleinsäure kein Glycerin enthält, keinen hydrolytisch abspaltbaren Zucker und auch keine größeren Furfurolmengen liefert als andere Nucleinsäuren. Dieselbe enthält außer Guanin auch noch andere Purinbasen eingeschlossen und stimmt in ihrer Stickstoffphosphorrelation, sowie in ihrem sonstigen Verhalten mit anderen Nucleinsäuren tierischen Ursprunges (Thymonucleinsäure) überein. Nach Ansicht der Vff. liegt kein Grund vor, zwischen Thymonucleinsäure und Guanylsäure fernerhin den Gegensatz aufrecht zu halten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 174—87. August. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.)

BRAHM.

Physiologische Chemie.

Werner Magnus und Hans Friedenthal, *Über die Artspesifität der Pflanzenzelle*. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Artspesifität der Zellen und ihre Gleichwertigkeit für die Verwandtschaftsrrk. der Pflanzen als erwiesen betrachtet werden kann. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 337—40. 24/7. 25/8. Nikolassei b. Berlin. Privatlab. von HANS FRIEDENTHAL und Berlin. K. Landwirtschaftl. Hochschule. Botan. Inst.)

BRAHM.

Rich. Krüsan, *Über Himbeerkerenöl*. Himbeerkerne enthalten etwa 14,6% eines fetten, stark trocknenden Öles. Die fl. Fettsäuren bestehen zumeist aus Linol- u.

Linolensäure, von denen die erstere bedeutend überwiegt. Der Gehalt an Ölsäure und Isolinolensäure ist unbedeutend; flüchtige SS. fehlen ganz. Das Sauerstoffaufnahmevermögen, nach LIVACHE bestimmt, beträgt 8,4%, nach 2 Tagen, gegen 14,3%, beim Leinöl. Der Gehalt des Himbeerkernöles an Phytosterin beläuft sich auf etwa 0,7%. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 263—67. 30/7. [13/7.] Prag. K. K. Allg. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHL.

Victor J. Meyer, *Über das Baumwollsamensöl*. Vf. hat nach der Methode von A. HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 667. 803; 144. 462; C. 1907. I. 151. 420. 1438) 535 g von rohem, heiß filtriertem Baumwollsamensöl mit der etwa vierfachen Menge wasserfreien Methylalkohols und etwa 60 g mit HCl-Gas gesättigten Methylalkohols auf dem Wasserbade erhitzt und das in Eiswasser gegossene Rk.-Gemisch mit Sodasalz. neutralisiert. Die Menge der sich abscheidenden Ester betrug 482 g (Theorie 535 g) und wurde im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion, $K_{p_{16}}$ unter 200°, bestand fast ausschließlich aus *Palmitinsäuremethylester*, F. 28—30°, der sich auch in geringen Mengen in der über 200° ad. Fraktion neben dem *Methylester der Arachinsäure* (?) fand. Dieser letztere scheint auch in den Destillationsrückständen vorhanden zu sein. Die Hauptfraktion über 200° bleibt flüssig und wurde im Vakuum noch in 6 Fraktionen zerlegt: a) $K_{p_{16}}$. —201,5°, Jodzahl 77,13; b) $K_{p_{16}}$. 201,5—204°, Jodzahl 101,19; c) $K_{p_{16}}$. 204—207,5°, Jodzahl 123,51; d) $K_{p_{16}}$. 207,5—210,5° (Hauptfraktion), Jodzahl 130,87; e) $K_{p_{16}}$. 210,5—214,5°, Jodzahl 123,83 und f) $K_{p_{16}}$. über 214,5°, Jodzahl 107,23. Die Fraktion a) dürfte hauptsächlich *Ölsäuremethylester*, noch gemischt mit *Palmitinsäuremethylester* enthalten, die folgenden 3 Fraktionen wahrscheinlich in steigender Menge *Linoleinsäuremethylester*, gemischt mit *Ölsäuremethylester*, in den beiden letzten Fraktionen ist wohl *Stearinsäuremethylester* anzunehmen, ohne daß sich jedoch bisher Stearinsäure nachweisen ließ. Vf. schließt aus seinen Unters., daß das Baumwollsamensöl zu etwa 70% aus Palmitin besteht. (Chem.-Ztg. 31. 793—94. 10/8. Paris. Sorbonne. Lab. von Prof. HALLER.) ROTH-Cöthen.

W. A. H. Naylor und E. J. Chappel, *Über Cucumis trigonus Roxb. und Colocynthin*. Vff. untersuchten die getrockneten Früchte von *Cucumis trigonus* Roxb. (*C. pseudocolocynthis* Royle), welche Pflanze nach DYMOCK in der Präsidentschaft Bombay gemein ist, dort aber nicht arzneilich angewendet wird. Sie gleichen den Coloquinthen, sind sehr bitter, werden aber manchmal von Eingeborenen nach vorhergehendem Einweichen in Salzwasser gegessen. Die Vff. fanden, daß die *Pseudocoloquinthen* eine Verb. enthalten, die entweder identisch oder aber sehr nahe verwandt ist mit dem *Colocynthin*. Das aus Coloquinthen dargestellte *Colocynthin* läßt sich, trotz der gegenteiligen Angaben von HENKE (Arch. der Pharm. 231. 200) und WAGNER (Amer. Journ. Pharm. 1893. 179) in krystallisiertem Zustande gewinnen; obwohl HENKE bezweifelte, daß es durch SS. in Colocynthin und eine Zuckerart gespalten werden könne, stellte sich doch heraus, daß es hydrolysierbar ist u. dabei unter anderen Prodd. *Colocynthin* u. *Elaterin*, sowie eine Zuckerart, *Glucose*, liefert.

Die Coloquinthen enthalten überdies einen weißen, krystallinischen Körper, der in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem *Colocynthin* von WALZ übereinstimmt. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 117—18. 27/7.) HELLER.

Henry Garnett und James Grier, *Der scharf schmeckende Bestandteil des Ingwers*. (Vorläufige Mitteilung.) Vff. bestätigen im allgemeinen die Angaben von THRESH. Bezüglich des von ihm entdeckten *Gingerols* konnte GARNETT schon vor 4 Jahren nachweisen, daß dieses Phenoleigenschaften besitzt; im Laufe ihrer jetzigen

Unters. isolierten Vff. die phenolartigen Bestandteile, sie vermochten jedoch nicht festzustellen, ob diese einheitlich, noch überhaupt ob sie physiologisch wirksam sind, denn ein rötlichbrauner Farbstoff haftete dem wirksamen Bestandteil hartnäckig an. Unter gewöhnlichen Umständen ist das Phenol, das nicht krystallisiert u. auch keine Derivate liefert, aus denen es rein abgeschieden werden könnte, sehr beständig; wird es unter vermindertem Drucke (18 mm) destilliert, so gehen nach sichtlichem Zers. beträchtliche Mengen zwischen 235 und 250° als zähes, schwach strohgelbes Öl über. Eine Zers. ist bei der Dest. nicht bemerkbar, wenn das rohe Phenol vorher durch Behandlung mit niedrig sd. PAe. gereinigt wird. In alkal. Lsg. verliert das Phenol sehr bald seine Schärfe u. wandelt sich in ein geschmackloses Harz um; auf dieses Verhalten haben Vff. ein Verf. gegründet, um festzustellen, ob Ingwerpräparate aus reinem Ingwer zubereitet oder durch spanischen Pfeffer verstärkt worden sind. Sie erhitzen das betreffende Präparat mit wenig kaut. Alkali 15 Min. lang im Wasserbade, verdunsten dann den A., säuern schwach mit HCl an und ziehen den Rückstand mit Ä. aus; der äth. Auszug darf, wenn nur Ingwer verwendet wurde, nicht scharf schmecken. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 118—20. 27/7.)

HELLE.

Frederick B. Power und Arthur H. Salway, *Chemische Untersuchung der Frucht von Brucea antidysenterica* Lam. Vff. untersuchten den petroläth. u. alkoh. Auszug der Früchte von *Brucea antidysenterica* Lam., die in Abyssinien mit Erfolg gegen Diarrhoe u. Fieber gebraucht werden, und gelangten bezüglich der Inhaltsstoffe zu folgenden Ergebnissen; sie fanden: 1. ein *fettes Öl*; Ausbeute 22,16%, vom Gewicht der Früchte. D¹⁵₄, 0,9025, SZ. 2,3, VZ. 185,4; Jodzahl 81,5. Das Öl lieferte bei der Hydrolyse hauptsächlich *Ölsäure* nebst geringen Mengen einer noch ungesättigten Säure, wahrscheinlich *Linolsäure*, beträchtliche Mengen von *Palmitin-* und *Stearinsäure*, sowie wenig *Essig-* und *Buttersäure*. Ferner wurde ein *Phytosterin*, C₂₇H₄₆O, H₂O, F. 135—136°, aufgefunden; ein Vertreter der gleichen Körperklasse, jedoch vom F. 147°, wurde aus dem PAe.-Extrakt des Harzes erhalten. — 2. geringe Mengen nicht gebundener, flüchtiger SS., bestehend aus einem Gemische von *Ameisen-* und *Buttersäure*. — 3. *harlige Substanzen*; Ausbeute etwa 1%, vom Gewicht der Früchte. Aus diesen ließ sich außer dem schon erwähnten Phytosterin nichts Krystallinisches isolieren. — 4. einen *Bitterstoff* oder vielmehr ein Gemisch von solchen, die aber nur in amorphem Zustande erhalten werden konnten. — 5. eine beträchtliche Menge amorpher, gelber *Farbstoffe*. — 6. reichliche Mengen eines Zuckers, der ein bei 205° schm. Osazon lieferte u. daher offenbar *Glucose* war.

Die Bestandteile der Früchte von *Brucea antidysenterica* Lam. sind also sehr ähnlich denen der Früchte von *Brucea sumatrana* Roxb., der „kô-sam-Samen“ (vgl. POWER u. LEES, Pharmaceutical Journ. [4] 17. 183; C. 1903. II. 893); beide Fruchtarten werden also ähnliche medizinische Eigenschaften haben. Da aber die Bitterstoffe in weit größerer Menge in letzteren Früchten enthalten sind, so werden erstere wohl kaum ausgedehntere Anwendung finden. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 126—28. 27/7. WELLCOME chem. research lab.)

HELLE.

Arthur H. Salway und Walter Thomas, *Chemische Untersuchung der Rinden von Brucea antidysenterica* Lam. und *Brucea sumatrana* Roxb. Aus dem alkoh. Auszuge der fein gepulverten Rinde von *Brucea antidysenterica* Lam. gingen, nach Entfernung der Hauptmenge des A., beim Destillieren mit Wasserdampf ein gelblich-braunes, beim Aufbewahren teilweise fest werdendes äth. Öl, sowie geringe Mengen *Ameisen-* und *Buttersäure*, auch wohl Spuren von *Essigsäure* über. Die bei der Dest. im Kolben zurückbleibende wss. Fl. enthielt einen durch Ausschütteln mit Chlf. isolierbaren *Bitterstoff*, einen Eisenlag. grün färbenden, durch basisches

Pb-Acetat fällbaren *Gerbstoff* und schließlich beträchtliche Mengen einer Zuckerart, die, nach dem F. des daraus dargestellten Osazons zu urteilen, *Glucose* war. Das bei der Dest. zurückbleibende schwarze, leicht zerreibliche Harz lieferte keine kristallisierten Verbb. Der PAe.-Auszug desselben gab nach Behandlung mit alkoh. KOH ein *Phytosterin*, $C_{30}H_{48}O, H_2O$, F. 133°, sonst aber nichts Krystallisierbares. Die Rinde von *Brucea antidysenterica* enthält also gleich den Früchten hauptsächlich etwas Bitterstoff, der sich aber nicht in gut definierte Form bringen läßt.

Auch der mittels k. A. bereitete Auszug der Rinde von *Brucea sumatrana* lieferte ein hellgrünlichgelbes, unangenehm riechendes äth. Öl, neben *Ameisen-, Essig- und Buttersäure*. Aus der ausdestillierten wss. Fl. ließ sich durch Ausschütteln mit Chlf. eine dunkelrote, sähe M. gewinnen, die keine gut charakterisierten Verbb. lieferte; sonst waren in ihr nur KCl und KNO_3 , neben Eiweißstoffen, nachweisbar. Beim Ausziehen der Rinde mit h. A. resultierte eine braune, amorphe, harlige Substanz, deren PAe.-Extrakt nach Behandlung mit alkoh. KOH farblose Krystalle vom F. 75° (Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$, ?) ergab; die alkal. Verseifungslauge enthielt *Essig- und Buttersäure*, höchstwahrscheinlich auch *Behensäure*, $C_{27}H_{54}O_2$.

Da die Rinde von *Brucea sumatrana* offenbar weit weniger Bitterstoffe enthält als die Früchte, so dürften für arzneilichen Gebrauch letztere vorzuziehen sein. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 128—30. 27/7. WELLCOME chem. research lab.) HELLE.

Wilhelm Kinzel, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Keimung. „Licht-harte“ Samen.* Vf. teilt in einem vorläufigen Bericht die Resultate seiner Unters. über den Einfluß der Lichtwirkung auf den Keimungsprozeß mit. Eine vereinte Wirkung von Licht und eine bestimmte Temperatur scheint die Keimung zu beschleunigen, besw. zu verlangsamen. Weitere Verss. werden in Aussicht gestellt (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 269—76. 24/7. [18/6.] München.) BRAHM.

W. Ruhland, *Zur Physiologie der Gummibildung bei den Amygdaceen.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Muttersubstanz des Gummis in den zur Wandbildung bestimmten, im übrigen aber unbekannten Kohlehydraten der embryonalen Zellen und später in den gänzlich der Cytolyse anheimfallenden Geweben zu suchen ist, wobei Sauerstoffzufuhr erforderlich ist. In der embryonalen Zelle bildet sich unter dem Einfluß von O statt Pektin und Pektinaten Gummi. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 302—15. 24/7. [24/6.]) BRAHM.

W. Benecke, *Über die Giftwirkung verschiedener Salze auf Spirogyra und ihre Entgiftung durch Calciumsalze.* Vf. schließt aus seinen Verss., daß Spirogyren, die bekanntlich in geeigneten vollständigen Mineralsalznährsbg. üppig gedeihen, gegen die einzelnen Komponenten derselben, außer gegen die Ca Salze auffallend empfindlich sind. Die Chloride, Nitrate, Sulfate und Phosphate des Na, K, Mg, Fe sind mehr oder minder giftig, und zwar sind von den genannten Kationen Fe und Mg giftiger als K, dieses giftiger als Na. Von den Anionen sind die Phosphat-, Sulfat- und Nitrat-anionen giftiger als das Anion Cl. Die Giftigkeit aller dieser Ionen, Anionen sowohl als Kationen kann durch Beigabe des Ions Ca aufgehoben oder doch vermindert werden. Vf. gibt des weiteren eine genaue Literatursammlung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 322—37. 24/7. [26/6.] Kiel. Botan. Inst.) BRAHM.

B. v. Fenyvessy, *Über die hämatolytische Wirkung der Gallensäuren und ihrer Salze.* Die hämatolytische Wrkg. des glykocholsauren Natriums u. der Taurocholsäure wird durch Zusatz einer konz. Serumalbuminlg. aufgehoben. Fügt man einer durch Eiweißzusatz inaktivierten Lsg. von glykocholsaurem Natrium ein ebenfalls inaktives Taurocholsäureeiweißgemenge zu, so erhält man eine hämatolytisch

stark wirksame Mischung. Diese wird durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 60° inaktiviert, durch Zusatz eines inaktiven Gemisches von glykocholsaurem Natrium u. Serumalbumin aber reaktiviert. In allen Verss. verhielten sich also das glykocholsaure Natrium, resp. die Taurocholsäure genau so, wie dies unter den gleichen Versuchsbedingungen für die Seife, resp. für die Ölsäure von C. v. LIEBERMANN festgestellt wurde (vgl. Biochem. Ztschr. 4. 25; C. 1907. I. 1750). (Biochem. Ztschr. 5. 114 bis 117. 12/8. [24/6.] Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) RONA.

Otto Faubel, *Untersuchungen über den menschlichen Bauchspeichel und das Fermentgesetz des Trypsins*. Vf. schließt aus seinen Verss., daß man in der Lage ist, mittels eines Ölfrühstücks nach VOLHARD den Pankreassaft einer direkten Unters. zugänglich zu machen. Das SCHÜTZ-BORRISOWsche Wurzelgesetz, wie es bei der Pepsin- und Steapsinverdauung zutrifft, hat beim Trypsin keine Gültigkeit. Die Verdauung ist hierbei bei gleichen Verdauungszeiten den zugefügten Fermentmengen proportional. Die Fermentkonzentration des Ölmagensaftes und daher auch des Pankreassaftes in bezug auf das Trypsin ist bei den einzelnen Individuen sehr verschieden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 35—52. Juni. Dortmund. Städt. Lulsenhospital. Innere Abt. Chem. Lab.) BRAHM.

Otto Rosenheim, *Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Die Rk. auf Cholin kann sehr vereinfacht werden, indem die charakteristischen Perjodidkrystalle einfach durch Hinzufügen der Jodlag. zu dem alkoh. Extrakt der Cerebrospinalflüssigkeit mit Umgehung des Platinsalzes, dargestellt werden. Auf diesem Wege konnte die von HALLIBURTON u. MOTT behauptete Ggw. von Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit bei acutdegenerativen Erkrankungen des Nervensystems bestätigt werden. — Lecithin ist die hauptsächlichste, aber nicht die einzige Muttersubstanz des Cholins. Neben letzterem vorhandene andere Basen in den betreffenden Cerebrospinalflüssigkeiten konnten noch nicht identifiziert werden. Vorhandensein von Dimethyloxyäthylamin (aus Kephalin) oder von Sphingosin (aus Phrenosin) konnte nicht bewiesen werden. Bemerkenswert ist die erhöhte Menge der Kaliumsalse, wohl aus dem nervösen Gewebe herstammend, in den erwähnten Fällen. Auch in den Extrakten vieler Organe u. Gewebe, in welchen Lecithin vorhanden ist, konnte Cholin nachgewiesen werden. (Journ. of Physiol. 35. 465—72. 2/7. London. Physiol. Lab. King's College.) RONA.

E. Fuld u. J. Wohlgemuth, *Über eine neue Methode zur Ausfällung des reinen Caseins aus der Frauenmilch durch Säure und Lab, sowie über die Natur der labhemmenden Wirkung der Frauenmilch*. Wie es sich aus den Unterss. der Vf. ergibt, beruht die Ungerinnbarkeit der Frauenmilch mit den üblichen Gerinnungsmitteln hauptsächlich (im Falle der Säurefällung) oder größtenteils (im Falle der Verkäseung) auf ihrem für diese Vorgänge ungeeigneten physikalischen Zustande. Die zum Zustandekommen dieser Rkk. erforderlichen Eigenschaften können der Frauenmilch durch Aufbewahrung derselben in gefrorenem Zustande während der Dauer von dreimal 24 Std. gegeben werden. Durch dieses Verf. konnten Vf. zum ersten Male eine Labgerinnung der Frauenmilch ohne Säuresatz, bloß durch Steigerung des CaCl_2 -Zusatzes herbeiführen. Derartig fällbar gemachte Frauenmilch geht ihres labhemmenden Vermögens gegenüber gewöhnlicher Kuhmilch verlustig. Auch die Kuhmilch erlangt bei längerer Aufbewahrung in gefrorenem Zustande eine leichtere Gerinnbarkeit als vordem. Während des Gefrierens läßt die Frauenmilch, ähnlich wie die Kuhmilch, jedoch in noch stärkerem Maße, Milchflocken sich bilden, deren Auflösung durch das Auftauen nicht gelingt. Als einheitliche Erklärung all dieser Vorgänge nehmen Vf. an, daß das Casein der Frauenmilch sowohl für die

schlechte Gerinnbarkeit dieser selbst, als der mit ihr gemischten Kuhmilch verantwortlich zu machen ist. Verff. nehmen an, daß durch das Gefrorenhalten — dessen Dauer durch stärkere Abkühlung nicht zu ersetzen ist — das Korn des Caseins eine Vergrößerung erfährt, die ihre Ausscheidung begünstigt. Die Analyse der bei dem Gefrieren salzhaltiger Eiweißlösungen sich abspielender Vorgänge führt zu dem Schluß, daß die Partikel der Eiweißstoffe sowohl zueinander als zu den Teilchen einer konz. Mutterlauge oder Sole eine benachbarte Stellung einnehmen; diese räumliche Lagebeziehung gibt die Möglichkeit sowohl wie die mutmaßliche Ursache ab für die angenommene Größenzunahme der Elementarpartikel. Dabei sind die einzelnen Teile der Sole als flüssige kleinste Einschlüsse innerhalb der scheinbar einheitlichen Eismasse anzusehen. (Biochem. Ztschr. 5. 118—42. 12/8. [26/6.] Berlin. Experim.-Biol. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) ROMA.

Otto von Fürth u. Ernst Jerusalem, *Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente und der fermentativen Melaninbildung*. Auf Grund ausgedehnter Versuche kommen Vff. zu der Überzeugung, daß das Pigment melanotischer Lymphdrüsentumoren des Pferdes (Hippomelanin) durch seine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Eingriffen und durch die Unlöslichkeit selbst in konzentrierten Alkalilösungen von anderen Melaninen, insbesondere von den Pigmenten epidermoidaler Gebilde, sowie von dem Farbstoffe maligner melanotischer Tumoren (Phymatorhusin) sich wohl unterscheidet. Bei der Spaltung des eiweißfreien Farbstoffes wurden nur Substanzen erhalten, die von einer tiefgehenden Zerkümmerung des Pigmentmoleküls herrühren, wie flüchtige Fettsäuren, Oxalsäure, HCN, NH₃, Pyrrol, Pyridin, neben einer geringen Menge einer phenolartigen Substanz. Indol, Skatol, Xyliton, Methyltributyllessigsäure konnten im Gegensatz zu anderen Versuchsanstellern nicht aufgefunden werden. Das Hippomelanin ist eisenfrei. Der Schwefelgehalt scheint nur accessorischer Natur zu sein. Durch Kombination von Kalischmelze und Chromsäureoxydation wird im Hippomelanin das Atomverhältnis zwischen N und C (ursprünglich 1:6) zugunsten des C derart verschoben, daß es sich der Relation des künstlichen Melanins, bezw. Tyrosins (1:9) nähert. Die Umwandlung des Tyrosins in künstliches Melanin unter Einw. pflanzlicher Tyrosinasefermentes erfolgt unter H-Abgabe und Aufnahme von O, ohne wesentliche Änderung des Verhältnisses N : C. Das künstliche Melanin zeigt in seinen Eigenschaften mit dem Hippomelanin weitgehende Übereinstimmung. Zum Zwecke quantitativer Unters. über die Fermentkinetik der Tyrosinase wurden 2 Verff. ausgearbeitet, einerseits auf einer volumetrischen Messung von Melaninndd. mit Hilfe der Zentrifuge, andererseits auf einer spektroskopischen Messung beruhend. Das Studium der Beziehungen zwischen der Fermentmenge u. der Menge des gebildeten Melanins ergab, bei der Pilztyrosinase eine Überschüßhemmung, bei tierischer Tyrosinase fand sich die Tatsache, daß ein Mehrzusatz von Ferment die gebildete Melaninmenge nicht mehr vermehrte. Injektion von Lepidopteryrosinase rief bei Kaninchen keine Antityrosinasebildung im Blute hervor. Die chemische Unters. des Hippomelanins hat keine Tatsache zutage gefördert, welche mit der durch zahlreiche biologische Tatsachen gestützten Hypothese einer fermentativen B. von Melanin durch Einw. von Tyrosinasen auf cyclische Komplexe unvereinbar wäre. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 131—73. Aug. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.)

BRACH.

M. Gonnermann, *Über die Spaltung der wirksamen Bestandteile der Rhizome Filicis maris durch animalische Enzyme*. Der Verfasser (vergl. C. 1906. II. 617) hat besonders Aspidin und Fumarion (vergl. KRAFT, Arch. der Pharm. 1904. 242) geprüft. Alle aus der Farnwurzel abgeschiedenen Stoffe sind Paarungen des Butans mit Phloroglucinhomologen, spalten somit auch bei energischer Einw.

wieder Phloroglucin und Buttersäure ab; ersteres wird als Cu- und Ag-Salze reduzierende Substanz u. durch die Fichtenspan-(Vanillin-)Rk., letztere in den Destillaten nachgewiesen (vgl. KICZKA, Pharm. Praxis 1905. III. 94; IV. 134). Weder aus Aspidin, noch aus Filmaron wurden durch Pepsin, Pankreatin oder Trypsin Phloroglucin und Buttersäure abgespalten. Wenn dennoch Spaltungen des Filmarons im Darm (KOBERT) nachgewiesen worden sind, so braucht diese Zers. nicht auf der Wrkg. der Darmenzyme zu beruhen, sondern könnten Folge der alkal. Rk. der Darmflüssigkeit und ihrer physiologischen Wrkg. im Organismus sein. (Apoth.-Ztg. 22. 669—71. 10/8. Rostock.) BLOCH.

Ernst Heilner, *Über die Wirkung großer Mengen artfremden Blutserums im Tierkörper nach Zufuhr per os und subcutan.* Die Verss. zeigen, daß der Organismus des Kaninchens die (wenigstens einmalige) Zufuhr ganz außerordentlich großer Mengen fremdartigen Serums ($\frac{1}{6}$ des Körpergewichtes) bei subcutaner Zufuhr ohne jeden Schaden verträgt. Auch bei Zufuhr so großer Mengen artfremden Serums erscheint so gut wie kein Serumeiweiß im Harn. Letzteres gelangt im Verlauf einiger Tage zur Verbrennung, resp. zum Ansatz. Die Annahme scheint berechtigt, daß der Körper imstande ist, auf Einbringung artfremden Serums in die Blutbahn durch B. eines auf den Abbau des eingebrachten Eiweißindividuums abgestimmten Fermentes zu antworten. (Ztschr. f. Biologie 50. 26—37. München. Physiol. Inst.)

RONA.

Vasco Forli, *Über die Wirkung des Strychnins auf die Nervenfasern des Sympathicus.* Strychnin übt selbst in ganz verd. Lagg. auf die Nervenfasern des Hals-sympathicus der Katze eine spezifisch lähmende Wrkg. aus. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 269—73. 27/7. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

E. P. Cathcart, *Über den Stoffwechsel während des Hungers. 1. Stickstoff-Stoffwechsel.* Mitteilung einer Stoffwechselunters. an einem Hungerkünstler. Die Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Physiol. 35. 500—10. 2/7. Glasgow. Physiol. Lab. der Univ.)

RONA.

F. De Filippi, *Der Kohlehydratstoffwechsel bei den mit der Eckischen Fistel nach Pavlov'scher Methode (direkte Einführung des Pfortaderblutes in die Vena cava, mit Verschluss der Pfortader am Leberhilus) operierten Hunden. II. Mitteilung. Untersuchungen über die amyloogenetische Tätigkeit der Muskeln.* (Vgl. S. 550.) Die Verss. zeigen, daß die mit Eck'scher Fistel operierten, reichlich genährten Hunde in ihrem Muskelsystem $\frac{1}{6}$ -Mengen von Glykogen besitzen, die vollständig mit denen des normalen übernährten Hundes vergleichbar sind, somit die Muskeln ihr eigenes Glykogen direkt aus dem aus den alimentären Kohlehydraten herstammenden Zucker in genau mit den normalen vergleichbaren Verhältnissen herstellen können. Man muß wohl annehmen, daß der Organismus auch im normalen Zustande sich so verhält, daß sämtlicher der Leber entweichende Zucker schnell von sämtlichen Geweben dem Blute entzogen wird; die Gewebe selbst bilden ihrerseits Glykogen daraus, so daß die Glykämie ihre normalen Grenzen nicht überschreitet. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß die Funktion der Leber weder spezifisch noch unerlässlich ist, um dem Organismus einen normalen Stoffwechsel der Kohlehydrate zuzusichern. (Ztschr. f. Biologie 50. 38—74. Rom. Inst. für allg. Path. an der Univ.)

RONA.

Emil Österberg u. Charles G. L. Wolf, *Eiweißstoffwechsel beim Hund. I. Eiweißstoffwechsel bei niedriger Stickstoffnahrung.* Vf. fassen das Ergebnis ihrer Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Bei einer N-freien Nahrung von reichlichem Calorienwert sind alle die N-Komponenten im Verhältnis zum Gesamt-N

relativ vermehrt, bis auf den Harnstoff, der relativ abnimmt. Verdoppelt man die N-freie Nahrung (bis 180 Calorien pro kg Tier), so bringt man damit keine große Veränderung im gegenseitigen Verhältnis der einzelnen N-Bestandteile hervor gegen die Verteilung, die bei der ursprünglich angewandten Nahrung bestand. Eine Caseinzulage ändert alle relativen Werte der N-Formen im Harn sofort. In den absoluten Mengen bleibt allein Kreatinin unverändert. Während die absolute NH_3 -Menge bei Eiweißkost wächst, nimmt das Verhältnis zum totalen N in ausgesprochener Weise ab. — Die Schwefelverteilung ist bei einer Kohlehydratfettmischung stark verschieden von der im Hunger und der bei Eiweißkost. Sowohl der Gesamt-, wie der Alkalisulfatschwefel nehmen relativ ab, die Ätherschwefelsäure nimmt zu. Sowohl die Fraktion des Rest-N, wie die des neutralen Schwefels nimmt bei der Darreichung von Eiweiß dem absoluten Werte nach zu, aber die relativen Mengen nehmen im Verhältnis zum Gesamt-N u. zum Gesamtschwefel dementsprechend ab. Die Ätherschwefelsäuren stehen in keiner bestimmten Beziehung zum Indican. Der Eiweiß- und der Schwefelstoffwechsel ist beim Hund in quantitativer Hinsicht derselbe wie beim Menschen. (Ztschr. f. Biologie 5. 304—43. 12/8. [1/6.] New-York City. Department of Chemistry. CORNELL Univ. Medical College.)
ROMA.

O. Kellner, *Notis betreffend die Nährwirkung des Asparagins*. Vf. weist darauf hin, daß das von M. MÜLLER bei seinen Verss. (vgl. S. 80) benutzte *Asparagin* nicht rein war. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 641—42. 26/7.)
ROMA.

G. Japelli und G. d'Errico, *Beiträge zur Lymphogenese*. V. *Über die physiko-chemischen Eigenschaften der postmortalen Lymphe*. Die aus dem Ductus thoracicus erhaltene postmortale Lymphe (betzüglich der Technik der Unters. cf. Original) ist merklich verschieden von der normalen: der osmotische Druck nimmt allmählich zu, bis er (beträchtlich) den des normalen Blutes übertrifft; die elektrische Leitfähigkeit nimmt allmählich ab; die Viscosität ist gesteigert, und der Gehalt an festen Substanzen größer. Die (sehr spärliche) cervico-brachiale postmortale Lymphe ist im Vergleich zur normalen von demselben Ursprung konsentrierter, leitangefähiger, viscöser; sie hat einen größeren Trockenrückstand und ist konstant in höherem Grade bluthaltig. Über die an diese Befunde anknüpfenden Betrachtungen cf. Original. (Ztschr. f. Biologie 50. 1—25. Neapel. Physiolog. Inst. der K. Univ.)
ROMA.

Ernst Weinland und Max Riehl, *Über das Verhalten des Glykogens beim heterothermen Tier*. Die über das Verhalten des Glykogens beim Murmeltier in den verschiedenen Zuständen, in denen der Winterschläfer sich befindet, angestellten Unters. ergeben zunächst, daß der absol. Gehalt der Tiere an Glykogen während des Schlafes als ein konstant bleibender anzusehen ist, sowohl was das einzelne Tier während der verschiedenen Wintermonate, als was die Größe desselben pro kg Tier betrifft, wenn man die Tiere dabei in demselben Zustande der Ernährung vergleicht; diese Größe beträgt bei Beginn des Schlafes ca. 3,0—3,1 g Glykogen pro kg Tier. Eine Änderung im Glykogengehalt während der Schlafperiode findet nicht statt. Ferner zeigte es sich, daß mit zunehmender Dauer der Ruheperiode Glykogen im Muskel sich anhäuft, dagegen in der Leber und in anderen Organen weniger oder mehr abnimmt. Während der ganzen Dauer des Schlafes von Dezember bis März erfährt das Glykogen pro kg Körpergewicht in der Leber so gut wie keine Veränderung, nur eine ganz kleine Abnahme läßt sich beobachten. — Während des Aufwachprozesses in dem kurzen Zeitraum von einigen Stunden wird nach den Bestst. der Vff. im Körper des Murmeltieres reichlich Glykogen verbrannt (in einem Vers. ca. 4,3 g von anfänglich 9,0 g); dabei nimmt das Glykogen besonders

stark in der Leber, weniger stark auch im übrigen Körper ab. (Ztschr. f. Biologie 50. 75—92. München. Physiolog. Inst.) RONA.

Oskar B. Meyer, *Versuche mit Cocain-Adrenalin und Andolin an überlebenden Blutgefäßen*. Vf. konnte bei Adrenalin bei einer Verdünnung von 1:1000 Millionen (0,000015 mg Adrenalin auf 15 ccm Ringerlsg.) noch merkliche Verkürzung überlebender Arterienwände (Subclavia vom Rind) mit dem Kymographion verzeichnen. Für das Cocain ergab sich mit dem gleichen Verf., daß es in hoher Konzentration (z. B. 1%) zweifellos gefäßlähmend wirkt. Bei gleichzeitiger Wrkg. von Adrenalin und Cocain wurde bei einer 170fach stärkeren Cocainkonzentration wie die des Adrenalins nur geringe Beeinträchtigung der Verkürzung des Gefäßstreifens beobachtet, erst bei 1000facher Konzentration wird die Wrkg. deutlicher, wenn auch hier keine totale Aufhebung der Adrenalinwrkg. eintritt. Atropin ist etwa zweimal wirksamer als das Adrenalin. — β -Eucain und Stovain wirken auf die großen Arterien des Rindes gefäßerweiternd; ihre Wrkg. ist kräftiger (ca. vier-, bezw. zweimal) als die von Cocain und Atropin. Es ist möglich, die Adrenalinwrkg. durch Eucain (und die anderen Stoffe dieser Gruppe) und umgekehrt die Eucainwrkg. durch Adrenalin aufzuheben. Bei gleichzeitiger Einw. der antagonistischen Stoffe in geeigneten Konzentrationen findet aber nicht eine algebraische Summierung ihrer Wrkg. zu dem Werte Null statt, sondern es kommen beide Wrkgg. hintereinander, wenn auch in verringertem Ausmaß zur Geltung. (Ztschr. f. Biologie 50. 93—112. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

Leonor Michaelis und Th. A. Maass, *Der Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen. 2. Mitteilung. Die Ausscheidungskurve der Borsäure*. Aus der Unters. ist ersichtlich, daß aus der Ausscheidungskurve der Borsäure ein ziemlich bedeutendes mittleres Stück dem supponierten Gesetze folgt (vgl. S. 820), daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit proportional der noch nicht ausgeschiedenen Substanzmenge ist. Der Anfangs- und Schlußteil der Kurve zeigt jedoch Abweichungen. (Biochem. Ztschr. 5. 1—5. 15/7. [12/8.] Berlin. Bakter. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban u. dem pharmakolog. Inst. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Kühl, *Die Zählung der Bakterien*. Milch oder Wasser werden etwa im Verhältnis 1:1000 verdünnt, mit diesen Legg. Agar- oder Gelatineplatten gegossen und bei 30, bezw. 15° aufgestellt. Die erste Zählung der entwickelten Kolonien erfolgt nach 4, die zweite nach 12 Tagen. Zur Feststellung der Bakterienzahl im Boden schüttelt man eine abgewogene Menge mit sterilisiertem W., verdünnt einen Teil der trüben Fl. so stark, daß 1 ccm etwa 0,01 mg Erde entspricht u. verfährt weiter wie oben. Verschiedene Nährböden geben manchmal stark abweichende Resultate. (Apoth.-Ztg. 22. 661—63. 7/8.) MEISENHIMER.

J. Kürsteiner, *Beiträge zur Untersuchungstechnik obligat anaerober Bakterien, sowie zur Lehre von der Anaerobiose überhaupt*. Der erste Teil der Arbeit umfaßt die experimentellen Beiträge zur Untersuchungstechnik der obligat Anaeroben mit einer ihnen vorangehenden historisch-kritischen Übersicht der wichtigsten bekannten Isolierungsverf. Von den überaus zahlreichen Verf. hält Vf. diejenigen von R. BURRI und von J. H. WRIGHT für die weitaus praktischsten. Beide Methoden werden eingehend beschrieben; Vf. erläutert die Anwendung des kombinierten Verf. (WRIGHT-BURRIsche Methode) auf alle Kulturarten mit besonderer Berücksichtigung des Plattenverf.

Der 2. Teil bringt eine übersichtliche Darst. der Ansichten der verschiedenen Autoren über die Anaerobiose u. daran anschließend eine experimentelle Behandlung der Grundfrage der Möglichkeit fortlaufender n. Entw. bei absoluter Anaerobiose. (Forts. folgt.) (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 1—28. 16/7.; 97—115. 13/8. Zürich. Landw.-bakteriol. Lab. des Eidg. Polytechn.) PROSK.

B. Issatschenko, *Zur Erforschung des Bakterienlichtes*. Vf. widerlegt die Einwände, welche MOLISCH (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien III. Abt. 1. März; Naturw. Rundsch. 20. 505; C. 1905. II. 1366) gegen seine Verss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 10. 497; C. 1903. II. 300) veröffentlicht hatte. Der Hauptgrund für die widersprechenden Ergebnisse liegt nicht so sehr in der Stärke des Bakterienlichtes, als in der Methode der Chlorophyllunterss. selbst. Vf. schildert die Kautelen bei seinen Verss., zu denen *Photobacterium phosphorescens* und *italicum* dienten, von neuem. Das aus den Blättern der der Lichtwrkg. ausgesetzt gewesenen Pflanzen durch 95%ig. A. extrahierte Chlorophyll wurde spektroskopisch diagnostiziert. Entgegen der Angabe von MOLISCH hat Vf. die B. von Chlorophyll auch bei Klee unter Bakterienlicht nachgewiesen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 116—17. 13/8. [April.] St. Petersburg. Lab. d. K. Botan. Gartens.) PROSKAUER.

Guido Koestler, *Der Einfluß des Luftsaauerstoffes auf die Gärthätigkeit typischer Milchsäurebakterien*. Als Ausgangspunkt der Unterss. diente die in den Molken der Emmenthaler Käseereien regelmäßig auftretende Milchsäuregärung, an welcher sich anfänglich je nach der Beschaffenheit der verwendeten Milch und des LaBes verschiedene von den Bakterien beteiligen, während die hohen Säuregrade wohl ausschließlich, wie in der Brennerreimaische, im Sauerteig etc., durch Vertreter der Gruppe der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien (Typus des *Bac. acidificans longissimus* Leichmann), im vorliegenden Falle *Bac. casei* s von FREUDENREICH erzeugt werden. Der 1. Teil der Arbeit befaßt sich mit Verss. über den Verlauf der Säuerung bei spontan säuernden Substraten der Gärungsindustrie unter dem Einflusse eines absichtlich hervorgerufenen wechselnden Sauerstoffzutrittes. Diese Verss. führten zu dem Resultate, daß ein fördernder Einfluß der künstlichen Luftzufuhr durch Schütteln auf die in den Molken der Emmenthaler Käseereien auftretende spontane Milchsäuregärung nicht beobachtet werden konnte. Durch Luftausschluß hingegen wird die Säuerungsintensität der Molke gesteigert, u. es scheint dies eine konstante Eigentümlichkeit der Käseereimolken zu sein; immerhin ist für die Größe der fördernden Wrkg. des Luftausschlusses die Versuchstemperatur von bestimmender Bedeutung; das Minimum des fraglichen Einflusses liegt bei 36° und das Maximum bei 46—48°. Auf die eben genannten Verhältnisse ist der N-Gehalt der Nährslgg. insofern von Einfluß, als mit zunehmendem N die Zone der größten Wrkg. des Luftausschlusses auf niedrigere Temperaturen verschoben wird. Zur Erlangung der bei Luftausschluß konstatierten Erhöhung der Säuerungsintensität genügt ein anfänglicher, kurzfristiger Luftabschluß; die Veranlagung der Molke zu einer gesteigerten Gärthätigkeit scheint sich bei Luftabschluß in den ersten Anfängen der Gärung auszubilden, um dann, unabhängig vom Luftzutritt, die erlangte Tendenz beizubehalten.

Der 2. Teil beschäftigt sich mit dem Verlauf der Milchsäuregärung in geeigneten Nährslgg. bei Verwendung von Reinkulturen (*Bact. lactis acidi* Leichmann, *Bac. casei* s) unter dem Einflusse eines absichtlich hervorgerufenen wechselnden Luftzutrittes. Die Unterss., ob die Menge des ausgeschiedenen N annähernd im Verhältnisse zum Peptonzusatz steht, ergab, daß durch größere Peptonmengen (über 4%) der Säuregehalt der frischen Nährstoffe bedeutend gesteigert werden kann.

Das Temperaturoptimum für die säurebildende Tätigkeit des *Bac. casei* s. verschiebt sich mit steigendem Peptongehalt des Nährbodens nach unten. An der Gesamtsäurebildung in Peptonschottenkulturen dieses Bakteriums sind neben den Spaltungsprodd. des Zuckers auch solche des Peptons beteiligt. Das Maximum dieser bei der Gärung aus dem Pepton entstehenden Säuremengen liegt bei um so höherer Temperatur, je peptonreicher der Nährboden ist. (Fortsetzung folgt.) (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 40—49. 16/7. 128—48. 13/8. Zürich. Landw.-bakter. Lab. des Eidg. Polytechn.) PROSKAUER.

Harald Huß, *Morphologisch-physiologische Studien über zwei aromabildende Bakterien*. *Bacillus esterificans* Maassen und *Pseudomonas Trifolii* nov. spec. Der erstgenannte Bacillus ist bereits früher beschrieben worden (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 15. 500; C. 1899. II. 1058). Die *Pseudomonas trifolii* nov. spec. wurde vom Vf. aus einem Kleeheu isoliert. — Den MAASSANSchen Bacillus fand Vf. in einer sogen. staffigen Butter, in der Luft einer Stallung und in der Laboratoriumsluft. Es werden die morphologischen und biologischen Befunde näher mitgeteilt. Die Bouillonkultur dieses Bacillus besitzt den Geruch nach Ananas und liefert beim Destillieren mit $MgO\ NH_3$ u. Trimethylanin. Methylenblaubouillon wurde erst am dritten Tage des Wachstums reduziert; auf Bouillon konnte die B. von H_2S nachgewiesen werden. Der Bacillus erzeugt aus Raffinose relativ reichliche Mengen S ; er vergärt ferner Arabinose u. Xylose; die aus der Lactose gebildeten SS. scheinen ohne Einw. auf das Milcheasein zu sein; der *Bac. esterificans* bringt deshalb Milch nicht zum Gerinnen. Indol wird nicht erzeugt, KNO_3 nicht reduziert. Mit *Micrococcus lacteus* zusammen dürfte er als aromatisierende Zutat bei der Butterbereitung Verwendung finden können: allein ist er dafür nicht brauchbar. Iogen, Glykogen, Fett ließen sich in den Bakterien mikrochemisch nicht nachweisen, wohl aber Volutin, und zwar sind die älteren Oidien reicher daran, als die jüngeren; die Sporangien enthalten auch verhältnismäßig große Mengen von diesem Reservestoff.

Pseudomonas trifolii ist ein gelbes Pigment bildendes, kleines Stäbchen, das auf seinen Nährböden den Geruch nach getrocknetem Heu erzeugt; die Rk. der Kultur ist alkal., das Destillat mit MgO besitzt einen ammoniakalischen Geruch. Auf Zucker enthaltenden Nährfl. erzeugt die *Pseudomonas* kein Gas, wohl aber S , sie reduziert Methylenblau, bildet H_2S , läßt Lactose unzers., vergärt Arabinose, Xylose, Dextrose, aber Saccharose und Raffinose schwächer als der *Bac. esterificans*. Milch gerinnt erst nach 14 Tagen bei 20° , nach 9—10 Tagen bei 37° ; die mit Dextrose versetzte Milch war durch die *Pseudomonas* schon nach 2—3 Tagen zur Koagulation gebracht. Im ersten Falle wird also das Milcheasein durch ein Labenzym zerlegt, während im letzteren Falle die Gewinnung durch die aus der Dextrose gebildeten SS. zustande gebracht wird. *Pseudomonas* bildet Indol, reduziert stark Nitrat; Milch wird bitter und graugelb, unter Luftabschluß nimmt sie den Geruch nach *Melilotus altissimus* an. Die *Pseudomonas*zellen sind frei von Iogen, Fett u. Volutin; einzelne auf Agarkulturen gezüchtete Oidien enthielten Volutin. Der gelbe Farbstoff ist unl. in W. und Ä., dagegen l. in absol. A. und wird durch Kochen mit 10% iger H_2SO_4 entfärbt; bei Zusatz von Kalilauge zur schwefelsauren Lsg. tritt lebhaft gelbfärbung auf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 50—70. 16/7. 149—61. 13/8. Febr. Kiel. Bakter. Lab. Vers.-Stat. f. Molkeriwesen.) PROSKAUER.

H. Weigmann, Th. Gruber u. H. Huss, *Über armenisches Masun*. Bei Unters. von Masun wurde neben *Oidium lactis*, einigen Hefen, von denen die eine ein esterartiges Aroma bildete, einem stark säuernden Milchsäurebakterium u. *Streptococcus lacteus* der *Bacillus Masun* (GRUBER u. HUSS) wiederholt gefunden (Zentral-

blatt f. Bakter. u. Parasitenk. 15. 577; C. 1906. I. 1035). Vff. beschreiben die morphologischen u. biologischen Eigenschaften dieser Stäbchen sowie des von DÜGCKI (l. c.) gefundenen langstäbchenförmigen Milchsäurebakteriums *Bacterium Masun*. Der *Bacillus Masun* bildet Indol, reduziert Nitrat zu Nitrit, entfärbt Methylenblau und erzeugt reichliche Mengen H_2S u. NH_3 in Bouillon. Dieses stark Milchsäure erzeugende Bakterium darf als ein wesentlicher Bestandteil des Masuns angesehen werden; nicht minder charakteristisch für den Masun ist der *Bacillus Masun*, der Milch peptonisiert u. ihr namentlich beim Älterwerden einen käseartigen Geschmack verleiht. Es gilt dies besonders für den *Than* u. *Techorathan*, also für den aus Masun gewonnenen Quark und Käse. Keins der drei wichtigen Lebewesen des Masuns hat sich bei der Bereitung u. Fortpflanzung des Säureweckers für die Ansäuerung von Rahm zur Bereitung von Sauerrahmbutter als brauchbar erwiesen; man wird also auf das Masun als Säuerungsmaterial verzichten müssen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 70—87. 16/7. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)

PROSKAUER.

F. Löhnis und N. K. Pillai, *Über stickstofffixierende Bakterien. II.* (Vergl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 582; C. 1905. II. 1842). Die Abhandlung beschäftigt sich mit N-fixierenden Bakterien, die aus südindischer Reisfelderde (Malabarküste) isoliert waren. Hiersu wurden Mannit-, Traubenzucker- und Tartrat enthaltende Nährböden benutzt. In der Mannitlag. fanden sich typische Pneumonieformen, in der Dextroslag. zwei Radiobakterarten, in der Tartratlag. ein Pneumoniastamm, eine dem *Bacterium lipiense* nahestehende Form, sowie eine gasbildende, braungelb wachsende Art, die weinsäurehaltige Substrate dunkel verfärbt, u. für welche die Vff. die Bezeichnung *Bacterium tartaricum* wählten. Zu den neu gefundenen Arten gehören der *Bac. malabarensis* n. sp., das schon erwähnte *Bact. tartaricum* n. sp., welches auf Mannit- u. Traubenzuckeragar kräftig Gas bildet. *Mikrococcus sulfureus* u. *Bac. malabarensis* sind den kräftiger wirksamen N-Assimilanten hinzuzufügen. Dazu gehören auch verschiedene gelbwachsende Kurzstäbchen, wie das *Bact. krakatawi*. An Stelle des in der indischen Erde fehlenden Asotobakt. treten Formen aus der Pneumoniegruppe auf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 87—96. 18/7. [April.] Leipzig. Bakt. Lab. Landw. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Franz Schardinger, *Zur Biochemie des Bacillus macerans.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 772; C. 1905. II. 908.) Die Unters. erstreckten sich auf die Wrkg. des genannten Bacillus auf einige Zwetschenbestandteile und auf die B. von „Zwetschengeist“. Der *Bac. macerans* bewirkte bei Zwetschen einen bedeutenden Rückgang an Zucker und Pentosanen, sowie auch an Rohfaser. Das gleiche Resultat wie bei frischen, konnte auch bei gedörrten Zwetschen beobachtet werden. — Mit Hilfe von *Bac. macerans* vergorene Zwetschen lieferten ein Destillat, in dem sich nur 44,36 Vol.-%, bzw. 37,28 Gew.-% A. befanden, eine Ausbeute, die hinter der durch die gewöhnliche „wilde“ Gärung der Zwetschen erzielten zurückblieb. Der Geschmack des bacillären Prod. stand demjenigen des *Slivovitz* ebenfalls nach. — Der Gehalt des Destillates an Aceton, mittels p-Nitrophenylhydrazin bestimmt, stellte sich bei zwei Vers. zu 9,4, bzw. 8,9 Gew.-%. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 161—63. 13/8. Wien. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Novotný, *Beiträge zur Trinkwasserdesinfektion mit Peroxyden.* Die Wrkg. des H_2O_2 auf im W. vorhandene Keime ist schon mehrfach geprüft worden (u. a.

von KÜSTER, Arch. f. Hyg. 50. 364; C. 1905. I. 948; HETSCH, von LEUTHOLD-Gedenkschrift 1906; C. 1906. I. 1671; MUCH und RÖMER, Berl. klin. Wchschr. 43. 1004; C. 1906. II. 1859). Verfasser stellte *vergleichende Versuche mit H_2O und Na_2O* , nach dieser Richtung hin bei Wasser an, das mit Coli-, Pyocyaneus-, Typhus- u. Cholerakeimen künstlich infiziert war. Das aus Na_2O frei gewordene NaOH wurde durch Citronensäure neutralisiert. Wie auch HETSCH schon betonte, ist die Art des zu desinfizierenden W. (reines oder stark verunreinigtes) bei der Wirkung des H_2O und Na_2O von großem Einfluß; das proportionelle Verhältnis zwischen der Bakterienzahl und Menge des angewandten Desinfektionsmittels spielt eine wichtige Rolle. Die keimtötende Wrkg. des Na_2O im Verhältnis von 1:100 war deutlich, bei 1:500 nicht mehr unbedingt sicher. H_2O , wie Na_2O , in Lsgg. von 1:500 könnten als sehr gutes Mundwasser gebraucht werden. Als Trinkwasserdesinfizienz ist Na_2O seiner Billigkeit, seiner leichten Aufbewahrung wegen im Verhältnis von 1:500 mit Zusatz von Citronensäure allen übrigen vorzuziehen; der etwa vorhandene metallische Nachgeschmack läßt sich durch kleine Zuckermengen ziemlich gut korrigieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 184—92. 13/8. Rokycan [Böhmen.] Bakteriolog. Abtlg. d. K. bayer. Operationskursus f. Militärärzte. München.)

PROSKAUER.

Y. Sato, *Untersuchungen über Schleimbildung in Milch*. Vf. beschreibt die die Schleimbildung in der Milch verursachenden Diplokokken, den *Diplococcus viscosus*, der sich nicht nur in tierischen Fl. (Milch, Bouillon etc.), sondern auch in pflanzlichen Medien entwickelt. Er wächst nicht über 37° und unter 6° , ist streng aerob, bildet kein Gas, weder Indol, noch NH_3 und H_2S . Die Kokken gedeihen nur auf neutralen oder schwach alkal. Nährböden; schwache SS. verhindern schon sein Wachstum. Ohne Kohlehydrate können sie sich zwar gut entwickeln u. die Nährlsgg. schleimig machen; die Gegenwart von Kohlehydraten fördert jedoch die Schleimbildung. Dagegen üben Fette keinen Einfluß auf letztere aus. — N Verbb., namentlich organischer Natur, eignen sich zu ihrer Züchtung besser, als anorganische N-Verbb. Mineralstoffe sind hierfür nicht absolut nötig, aber ohne sie können die Diplokokken sich nicht so stark entwickeln, daß die Nährlsgg. schleimig werden. — Die Ursache der Schleimbildung durch den *Diplococcus viscosus* beruht nicht auf einer Umwandlung des Zuckers oder der Eiweißkörper oder auf Quellung der Zellmembranen, sondern auf der ungeheuren Anhäufung der schleimigen Mikroorganismen auf geeigneten Nährböden. Wo andere Beobachter bei zuckerhaltigen Nährböden Gasbildung und Verwandlung von Zucker in Schleim gefunden haben, liegt ein anderer Erreger als der in Rede stehende zugrunde. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 27—40. 18/7. [Morioko, Japan.] Hyg. Inst. der Univ. Halle.)

PROSKAUER.

L. Marcas u. C. Huyge, *Konservierung der Milch bis zum Abrahmen*. Um die Säuerung der Milch hintanzuhalten, ist es nötig, 1. die trotz größter Vorsicht stets in die Milch gelangenden Schmutzteilechen durch Filtration durch ein gut wirkendes Filter möglichst wieder zu entfernen, 2. die Milch hiernach abzukühlen und sie auch 3. während des Transportes kühl aufzubewahren. (Revue générale du Lait 5. 313—18. Gembloux. Staatl. Molkereistat.; Milch-Ztg. 36. 351—52. 27/7. Ref. J. KAUFMANN.)

RÖHLE.

Gabriel Bertrand und W. Mutermilch, *Über die Erscheinung der Färbung des Schwarzbrottes* (vgl. S. 615). Die Färbung des Schwarzbrottes ist das Resultat von 2 verschiedenen diastatischen Prozessen, von denen der erste gewissermaßen die Substanz erzeugt, welche in dem zweiten oxydiert wird. Die wss. Maceration

der Weizenkleie enthält weder Tyrosin, noch eine analoge Substanz, welche durch Tyrosinase gefärbt wird. Diejenige Substanz, welche sich in dem wsa. Kleieauszug unter dem Einfluß der Tyrosinase an der Luft färbt, wird zuvor durch eine andere Diastase gebildet. Diese letztere Diastase ist eine Protease, da sie nicht nur die Eiweißstoffe der Kleie und des Klebers, sondern auch das Casein der Kuhmilch unter B. von Tyrosin hydrolysiert. Diese Protease, welcher Vff. dem Namen „Glutenase“ beilegen, ist in alkal. Fl. unwirksam, reagiert dagegen in neutraler, noch besser in saurer Fl. (O. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1444–46. [24/6.°])

DÖSTERREICH.

Agrikulturrechemie.

W. Clarence Ebaugh, *Gase und feste Körper: Eine Untersuchung der schädigenden Bestandteile des Schmelzhüttenrauches*. Vff. hat Feldverss. mit Luzernen und Zuckerrüben ausgeführt, um festzustellen, welcher Art der schädigende Einfluß ist, den einerseits die *schweflige S.*, andererseits die festen Bestandteile des *Schmelzhüttenrauches* auf die Vegetation ausüben. Vff. zieht aus den Resultaten dieser Versuchen den Schluß, daß schweflige Säure swar keineswegs als harmlos angesehen werden kann, und besonders dann nicht, wenn sie auf einem beschränkten Raume bei feuchtem Klima zur Einw. gelangt, daß aber der schädigende Einfluß, den die festen Bestandteile des Schmelzhüttenrauches auf die Vegetation ausüben, bisher bei weitem unterschätzt worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 951 bei 970. Juli. [Jan.] Univ. of Utah.)

ALEXANDER.

W. D. Harkins u. R. E. Swain, *Mitteilungen über Schmelzhüttenrauch*. 1. Mitteilung. *Die Bestimmung von Arsen und anderer fester Bestandteile des Schmelzhüttenrauches, nebst einer Untersuchung des Einflusses hoher Schornsteine und großer Kondensationskammern*. Die Best. der Bestandteile des Schmelzhüttenrauches ist nach zweierlei Richtung hin von Wichtigkeit. Die Konstituenten des Schmelzhüttenrauches besitzen zum Teil einen bedeutenden Handelswert, und eine große Anzahl derselben ist in wechselndem Grade gefährlich für das Tier- und Pflanzenleben. Zur der ersteren Klasse von Körpern gehören SO_2 , H_2SO_4 , Cu, Pb, Zn, As, Sb und einige andere Substanzen. Da die gleichen Substanzen mehr oder weniger auch zu der zweiten Klasse von Körpern gehören, schließt eine Lösung des Problems der Erhaltung der ökonomischen Werte gleichzeitig auch die Lösung des Problems einer Beseitigung der schädigenden Wirkungen des Schmelzhüttenrauches ein. Von diesen Gesichtspunkten aus gedenken Vff. in einer Reihe von Artikeln die *Chemie des Schmelzhüttenrauches* zu erörtern. In der vorliegenden ersten Abhandlung wird über Verss. zur *Best. der Arsenmenge* berichtet, die von der größten Schmelzhütte der Welt ausgestoßen wird. Vff. beschreiben eingehend die zur Best. der Geschwindigkeit der Rauchabgabe und zur Probenahme benutzten App. Die Verss., über die Näheres aus dem Original zu ersehen ist, führten zu dem Resultate, daß durch den Rauch der betreffenden Schmelzhütte täglich weggeführt werden: As_2O_3 59270, Sb_2O_3 4320, Cu 4340, Pb 4775, Zn 6090, Oxyde von Fe und Al 17840, Bi 880, Mn 180, SiO_2 10260, SO_2 447600 und SO_3 4636000 englische Pfund.

Ferner haben die von den Vff. ausgeführten Unterss. gezeigt, daß die Anlage großer Kondensationskammern die Abscheidung von Cu aus dem Rauche swar sehr begünstigt, daß aber trotzdem noch eine beträchtliche Menge entweicht. Die Menge des entweichenden Arsens blieb auch nach beträchtlicher Vergrößerung der Kondensationsanlage sehr bedeutend. Die Anlage sehr hoher Schornsteine halten Vff. nicht unbedingt für angebracht, da mit der Höhe der Schornsteine das der Rauch-

beschädigung ausgesetzte Gebiet event. sehr vergrößert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 970—98. Juli. [22/4.] Univ. of Montana and Stanford Univ.) ALEXANDER.

J. K. Haywood, Schädigung der Vegetation und des Tierlebens durch Schmelzhüttenrauch. Schädigungen der Vegetation und des Tierlebens in der Nähe von Schmelzwerken, die Kupfersulfiderze verarbeiten, können durch dreierlei Ursachen veranlaßt werden, erstens durch den SO_2 -Gehalt des Rauches, zweitens durch dessen As_2O_3 -Gehalt und drittens durch den Cu -Gehalt der Abwässer von der Wasserkonzentration. Vf. berichtet über Unterss. zur Ermittlung des Umfanges der Schädigungen, die durch die Schmelzwerke in der Nähe von Redding (Kalifornien), in der Nähe von Ducktown (Tennessee) u. in der Nähe von Anaconda (Montana) hervorgerufen werden. Aus den Ergebnissen dieser Unterss. sieht Vf. die folgenden Schlüsse:

Unterss. in der Nähe von Redding. 1. SO_2 schädigt, auch wenn es nur in sehr geringen Mengen zugegen ist, die Vegetation. — 2. Eine solche Schädigung wird von selbst durch das Ansteigen des SO_2 -Gehaltes der Blätter angezeigt. — 3. Die Vegetation ist wenigstens $3\frac{1}{2}$ (engl.) Meilen nördlich, 9 Meilen südlich, $2\frac{1}{4}$ Meilen östlich und 5—6 Meilen westlich vom Werke stark geschädigt, weniger starke Schädigungen treten noch weit über diese Grenzen hinaus auf.

Unterss. in der Nähe von Ducktown. 1. Nach den Ergebnissen der chemischen Analyse wird die Vegetation geschädigt mindestens $10\frac{1}{2}$ —11 Meilen nördlich von Ducktown, 8 Meilen südlich, $5\text{—}5\frac{1}{2}$ Meilen östlich und $8\frac{1}{2}$ Meilen westlich. — 2. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das geschädigte Gebiet größer ist, als den Angaben unter 1. entspricht. Doch sind die Unterschiede im SO_2 -Gehalte bei den geschädigten und den ungeschädigten Bäumen so gering, daß sie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen.

Die Unterss. in der Nähe von Anaconda sind noch nicht beendet. Aus den bisher erhaltenen Resultaten ergibt sich folgendes: 1. Die Vegetation ist wenigstens bis in eine Entfernung von 7—8 Meilen südlich und 13—15 Meilen westlich vom Werk stark geschädigt. — 2. Wachholder scheint sehr widerstandsfähig gegen den Rauch der Schmelzhütten zu sein und in nächster Nähe des Werkes gedeihen zu können; die Rotföhre dagegen ist sehr empfindlich und wird noch in einer Entfernung von 13—15 Meilen vom Werke schwer geschädigt. Zwischen beiden steht die Lodge Pole-Fichte, die bis in eine Entfernung von 10 Meilen vom Werke geschädigt wird. — 3. Durch das Werk werden große Mengen von Arsenik verbreitet, der im geernteten Futter in genügender Menge enthalten sein kann, um das Vieh zu vergiften. — 4. Das aus der Reduktionsanlage in den Deer Lodge River abgeleitete Abwasser, macht dessen Wasser für die Verwendung als Irrigationswasser ungeeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 998—1009. Juli. Bureau of Chem. MISCELLANEOUS Lab.) ALEXANDER.

Müntz und Lainé, Untersuchungen über die intensive Nitrifikation und die Einrichtung von Nitraterzeugern mit hoher Ausbeute. Eine eingehende Darlegung der von den Vff. ausgeführten ausgedehnten Unterss., über deren Hauptergebnisse bereits berichtet wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 861; 142. 430 u. 1239; C. 1906. I. 153 u. 1042; II. 271; vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 466; C. 1907. I. 1158), und eine Beschreibung der Maßnahmen, die für die Einrichtung und den ununterbrochenen Betrieb der Rieselapparate zur Erzeugung von Nitrat-N (*Calciumnitrat*) zweckmäßig erscheinen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 439—574. August.) MACH.

Raoul Roche, Studie über den Sabak von Oberägypten. Der Sabak, das XL 2. 64

Residuum der alten arabischen Wohnstätten, unter denen sich die menschlichen und tierischen Abgänge langsam ansammelten, wird in Ägypten als willkommener Ersatz für Stalldünger angewendet, wird aber meistens in unrationeller Weise als Kopfdünger gegeben. Abgesehen von seiner die Nitrifikationsvorgänge stark fördernden Wrkg. ist sein Düngewert recht beträchtlich; er enthält im Mittel von 40 Proben 1,06% (0,8—1,98%) K_2O , 0,65% (0,57—0,74%) P_2O_5 , 0,44% (0,31—0,95%) Gesamt-N und 0,18% (0—0,33%) Nitrat-N. Die Zus. eines aus 4000 Tonnen gezogenen Durchschnittsmusters von der D. 2,27 (scheinbare D. 1,26) war folgende: 3,70% W., 4,10% kalkige Substanz, 82,5% Sand, 3,20% Ton und 3,25% Humus (nach SCHLOESING). In HNO_3 waren l. 2,93% CaO , 1,75% MgO , 4,88% Fe_2O_3 , 2,70% Al_2O_3 , 0,60% SO_3 , 0,75% MnO , 0,35% Cl . An Nährstoffen waren vorhanden 1,16% K_2O , 0,79% P_2O_5 , 0,80% Gesamt-N, davon 0,034% NH_3 -N und 0,180% Nitrat-N. Die D. des wss. Extraktes (200 g Sabak auf 200 g W.) kann nach Vf. als Kriterium für den Nährstoffreichtum dienen. Die vorhandenen l. Chloride und Sulfate dürften nur bei übermäßig starker Anwendung zu schädigenden Wrkgg. führen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 1533—37. Mai.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fersmann, *Über Stolpenit aus der Rhön*. Bei Station Nordheim werden Klüfte zwischen Basaltsäulen durch ein rosafarbenes, mildes Mineral ausgefüllt, das nach seiner Zus. zur Montmorillonitgruppe gehört, dem aber ein unbekanntes Mg-Silicat beigemengt ist. Am nächsten steht es physikalisch, chemisch und genetisch dem Stolpenit, enthält aber statt Ca, wie eben erwähnt, Mg.

H_2O (unter 110°)	H_2O (über 110°)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Summe
16,81	8,94	48,54	19,38	0,20	1,07	5,29	Sp.	100,23

(Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1907. 168—69. 1/4. Moskau.)

ETZOLD.

G. Cesàro, *Beiträge zur Kenntnis der Mineralien*. Wesentlich kristallographische Details über Diaspor, Quarz, Parisit, Phosgenit, Augit, Cölestin, Baryt, Sphen, Thomsonit und Anatas. Am *Diaspor* wurde ausgesprochener Dichroismus (dunkelviolett—weißgelb) entdeckt, ebenso am *Baryt* (fast farblos—dunkelgelb). Der *Parisit* scheint rhomboedrisch (1 : 1,47442) zu sein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 313—38.)

HAZARD.

G. Cesàro, *Zwölfsseitige Prismen am Calcit von Tharandt (Sachsen)*. Zwei wesentlich vom Grundrhomboeder begrenzte Krystalle weisen in der Vertikalseite Flächen eines zwölfseitigen Prismas auf, deren Winkel Vf. mißt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 404—11. [7/5.*])

HAZARD.

Felix Cornu, *Tschermigit von Schellenken bei Dux in Böhmen*. Durchsichtige, parallelfaserige, vollkommen isotrope Platten in miocänen Kohlenletten mit Dⁿ. 1,636. Aus der Lsg. erhält man schöne, gleichfalls nicht anomale Oktaeder. Tschermigit von Tschermig zeigt, aus der Lsg. auskristallisiert, die nämlichen Flächen wie das Duxer Vorkommnis. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 467—68. 1/8. Leoben.)

HAZARD.

Felix Cornu, *Pleochroismus an thermalem Baryt von Teplitz*. Honiggelbe bis dunkelbraune Krystalle ließen den Pleochroismus in 0,5 mm dicken Lamellen deutlich erkennen (hellgelb oder gelbbraun gegenüber schwach bräunlich oder farblos),

Schema $\alpha > \beta \cong \gamma$. — Graublau, ins Grünliche spielende Krystalle aus Porphyrbreccie verhielten sich, wie die Unters. 3 mm dicker Lamellen zeigte, gerade umgekehrt, Schema γ (himmelblau) $\cong \beta > \alpha$ (meergrün). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 468—69. 1/8. Leoben.) HAZARD.

Otto Hauser, *Über ein neues Yttria-Niob-Mineral*. Das Mineral ist ein Niobat des Yttriums. Seine Analyse ergab:

Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Y ₂ O ₃	La(Ce, Di) ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
38,52	6,48	36,99	4,01	0,98	2,34
45,23		41,19		0,80	2,51
CaO	PbO	SnO ₂ , ThO ₂	Glühverlust	Summe	
1,93	0,26	Spuren	8,76	100,27	
1,80	0,19	Spuren	8,40	100,12.	

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3118—19. 20/7. Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

F. Cornu, *Untersuchung eines goldführenden Sandes von Marburg an der Drau*. Das in Begleitung von Quarz, Muskovit, hellrosenrotem Granat, Magnet- u. Titan-eisen, Rutil, Zirkon und Turmalin sehr spärlich auftretende Gold bildet meist Flitterchen, selten Körnchen, die teils rot-, teils hellgelb gefärbt sind. Bestüglich der Herkunft wird an den Zentralgneis der Alpen oder an vollkommen zu Schlamm verarbeitete Hornblendegesteine gedacht. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 389—91. 10/8. Leoben.) ETZOLD.

A. Sachs, *Über ein neues Tschermigitvorkommen von Brüz in Böhmen nebst Bemerkungen über die optischen Verhältnisse der Alaune*. Der Alaun tritt im Braunkohlenflöz nicht weit vom Liegenden auf, rührt jedenfalls vom Pyrit her, wird begleitet und enthält Einschlüsse von Gips, Halotrichit und Schwefel. Vf. fand an dem Tschermigit Würfel (neu!) und Oktaeder. Die Zus. (siehe unten) ist die eines nahezu reinen Ammoniakalauns, die optische Unters. ließ keinerlei Doppelbrechung erkennen, was bis jetzt an natürlichen Alaunen noch nicht festgestellt werden konnte (vgl. BRAUNS, N. Jahrb. f. Mineral. 1883. II. 102).

SO ₃	Al ₂ O ₃	NH ₃	H ₂ O	(K, Na) ₂ O	Fe ₂ O ₃	C + SiO ₂
35,140	11,390	3,670	49,540	0,170	0,007	0,083.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 465—67. 1/8. Breslau.)

HAZARD.

H. Pleyer u. B. Wagner, *Über einige merkwürdige Quellenfunde im Inneren eines Bergwerkes*. Im Waldenburger Steinkohlengebiet in Oberschlesien wurden austretende WW. beobachtet, welche 1 bis fast 4 g H₂SO₄ im Liter (davon 0,5 bis fast 1 g im freien Zustande) enthielten. Im Mayrauschacht brachen nach dem Durchschließen einer 0,3 m mächtigen Schwerspater (99,6 BaSO₄) mit 0,1—0,15 m starker Bleiglanzbedeckung pro Minute 0,2 cbm W. ein, die so reich an H₂S waren, daß die Grubenluft davon in 1 cbm 0,0809 g enthielt. Das 18° warme W. war anfänglich vollständig klar u. enthielt neben anderem im Liter 0,1854 g BaS u. 0,0017 H₂S. Später verschwand das H₂S bis auf Spuren, auch Sulfid konnte nicht mehr nachgewiesen werden, überhaupt wurden die gelösten Stoffe geringer. CO₂ fehlte vollständig. Zur Erklärung des Vorhandenseins von Sulfid und H₂S wird auf die Reduktion der Sulfate, zu dem der freien Schwefelsäure auf die Oxydation des Pyrits hingewiesen. (Chem.-Ztg. 31. 712—14. 17/7. Gottesberg Salsbrunn.) ETZOLD.

B. J. Strutt, Über den Ursprung der Gase in Mineralwässern. Durch die Unterss. der letzten Jahre ist es nachgewiesen, daß alle Mineralwässer Gase enthalten, und zwar im wesentlichen Stickstoff, vermischt mit Helium, Argon und Neon. Außerdem findet sich Radiumemanation und Radium. Es erschien daher von Interesse, die Mengen dieser Gase mit denen zu vergleichen, die von den ebenfalls stets Ra enthaltenden Gesteinen abgegeben werden. Das gepulverte Mineral wurde in einem Eisenrohr unter ständigem Auspumpen erhitzt, die austretenden Gase wie üblich getrennt und ihr Volumen in Capillarröhren nach Absorption des Sauerstoffs gemessen. So wurden z. B. in 850 g Granit 11 cem N, 0,14 cem A, 0,04 cem He und Spuren von Neon gefunden. Mit einer einzigen Ausnahme wurden in allen analysierten Steinen Helium und Argon gleichzeitig nachgewiesen, nur ein Bimsstein von den Liparischen Inseln enthielt Argon und Neon und kein Helium. Das Verhältnis von He und Ra ist annähernd dasselbe wie in den stark aktiven Mineralien, das Auftreten von He ist also vermutlich durch die Umwandlung von Ra zu erklären. Dagegen läßt sich noch keine Theorie über das Entstehen des Argons und Neons angeben. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 436—39. 2/8. [20/6.].)

SACKUR.

Analytische Chemie.

James A. Evans, Ein transportables Photometer. Vf. beschreibt ein (im Original abgebildetes) fahrbares Photometer zur Messung der Lichtstärke von Straßenlaternen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1009—11. Erie Pa.)

ALEXANDER.

Alexander Bernstein, Ein Milchcolorimeter. Der zur Best. des Fettgehaltes von Magermilch dienende App. besteht aus zwei in einen Porzellanuntersatz eingekitteten Glasröhren von gleichem inneren Durchmesser. Beide sind mit Hartgummistöpseln versehen, welche in der Mitte einen blauen Glasstab tragen. Der eine Zylinder wird mit 4 cem der Magermilch und 10 cem 40%ig Essigsäure beschickt, der andere enthält eine unveränderliche Vergleichslsg., die das gleiche Aussehen hat, wie ein ebenso hergestelltes Gemisch von 0,15% Fett enthaltender Magermilch mit Essigsäure. Die Lsgg. erhalten durch die reflektierende Wrkg. des blauen Glasstabes eine charakteristische Farbentönung. Zur Feststellung anderer Fettgehalte ist eine Farbentafel für Vergleiche beigegeben. (Chem.-Ztg. 31. 727. 20/7. Berlin.)

BLOCH.

Horace T. Brown, Über eine neue Methode der Diastasebestimmung unter sterilen Bedingungen. Zur Dialyse leicht fäulnisfähiger Eiweißstoffe von relativ hohem Mol.-Gew. und langsamer Diffusion eignet sich folgender App.: Der eigentliche Dialysator besteht aus einer langen flachen Messingzelle, die durch ein Pergamentpapier in 2 Abteilungen zerlegt ist. Durch die gerippte Beschaffenheit des Zellinnern u. die dadurch veranlaßten zickzackförmigen Windungen der trennenden Pergamentwand wird die dialysierende Oberfläche vergrößert und damit die Wrkg. erheblich gesteigert. Die Zelle ist aus 2 Rahmen zusammengesetzt, deren Ränder geschliffen sind, so daß sie genau aufeinander passen; dazwischen wird das Pergamentpapier gesetzt und die Rahmen mit Schrauben aufeinandergepreßt. Um jede Undichtigkeit auszuschließen, werden außerdem die Ränder mit einer Lösung von Kautschuk in Bzl. übersogen. Beim Arbeiten mit dem App. fließt die Lsg. durch das obere Fach von links nach rechts und W. durch das untere im umgekehrten Sinne. Die Lsg. wird mit Hilfe einer Saugpumpe und eines genau beschriebenen und abgebildeten Systems von Flaschen in ständiger regelmäßiger Bewegung er-

halten. Sie passiert ferner ein Schlangenrohr, das sich in einem mit W. gefüllten Kupfergefäß befindet. Dadurch, daß man dieses von Zeit zu Zeit zum Sieden erhitzt, läßt sich die Lsg. beliebig lang steril erhalten. Das Dialysat wird aufgefangen, wenn eine genügende Menge angesammelt ist, in einen Rundkolben übergeführt und im Vakuum eingedampft. Ehe die Dialyse beginnt, muß der Dialysator mit W. angefüllt werden, weil sich sonst Luftblasen an dem Papier festsetzen und die Leistungsfähigkeit vermindern. Da das ganze System in sich geschlossen ist, kann im beliebigen Gasstrome gearbeitet werden. (Transact. Guinness Research. Lab. 1906. I. Teil 2. 300; Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 355—56. 15/8)

MEISENEIMER.

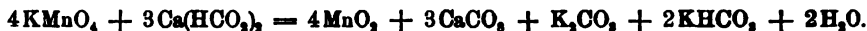
Bohuslav Brauner und Bohumil Kuzma, Über die Trennung des Tellurs von den Schwermetallen und über die Bildung der Kupfersäure. Die auf der Reduktion und Fällung des Te durch schweflige S. beruhende Trennungsmethode von den Schwermetallen liefert kein scharfes Resultat, da mit dem Te größere oder kleinere Mengen dieser Metalle mitgefällt werden (BRAUNER, Journ. Chem. Soc. London 1895. 549). Dies trifft ganz besonders für das dem Te an W. fast gleiche Cu zu. Auch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda lassen sich die beiden Metalle nicht trennen (BRAUNER, Monatshefte f. Chemie 10. 411). Die Vff. oxydieren nun das Te zu Tellursäure mittels *Ammoniumpersulfat*, fällen das Schwermetall durch H_2S u. reduzieren die Tellursäure zu Te. Zur Ausführung der Trennung wird das mit einem Schwermetall verunreinigte Te in HNO_3 gel., die Lsg. eingedampft, der Rückstand in KOH (1 : 5) gelöst, auf dem Wasserbade im Erlenmeyerkolben durch 4—6 g Ammoniumpersulfat oxydiert, der Überschuß des letzteren durch Aufkochen nach Zusatz von H_2SO_4 zerstört, die k. Lsg. mit 100 ccm 11,8-Wasser versetzt u. der H_2S durch einen raschen CO_2 -Strom verdrängt. Das Schwermetallsulfid wird abfiltriert und in wägbare Form übergeführt und im Filtrat die Tellursäure durch HCl und nachfolgende Fällung mit schwefliger S. in einer Druckflasche zu Te reduziert.

Mittels des neuen Trennungsverf. wurden auch die sehr kleinen Mengen von Schwermetallen, so von Sb, Bi, Cu bestimmt, die in den nach der alten Schwefligsäuremethode erhaltenen Te-Ndd. mitgefällt werden. Bei der Behandlung einer solchen, Te und Cu enthaltenden Lsg. mit Ammoniumpersulfat entstand *Kupfersäure*; denn die Lsg. färbte sich intensiv rubinrot. Ein weiterer Zusatz von Persulfat zerstört die Kupfersäure wieder, die das Cu nur bei Ggw. von Te bildet (vgl. MOSER, S. 674). Verss., diese Verb. aus der Lsg. zu isolieren, gelangen bisher nur auf dem Wege der Hydrolyse. KUZMA erhielt dabei dunkelrote bis violette, feinkörnig krystallinische Ndd., die sich sehr leicht unter Entw. von Oszongeruch zersetzten. In Übereinstimmung mit MÜLLER und SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 133; C. 1907. I. 1486) wurde gefunden, daß in alkal. Lsg. das Cu als Anode mit 3 Ladungen, als das sehr unbeständige Cu^{+++} -Ion in Lsg. geht. — Die neue Methode läßt sich zur Darst. reiner Tellurpräparate verwenden; auch kann man auf dieselbe Weise Selen von jeder Spur von Hg, As und Te quantitativ trennen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3362—71. 20/7. [7/7.*] Prag.)

BLOCH.

C. Marie und A. Lucas, Über die Bestimmung der phosphorigen Säure. (Vgl. AMAT, C. r. d. l'Acad. des sciences 111. 676; C. 91. I. 13.) Die Oxydation der phosphorigen S. durch $KMnO_4$ geht in alkal. Lsg. weit rascher vor sich, als in saurer. Man verfährt wie folgt: In einen Kolben bringt man pro 100 ccm Gesamtlf. einen Überschuß von 3 g zuvor ausgeglühter K_2CO_3 und ein bekanntes Volumen $\frac{1}{25}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg., z. B. 50 ccm, erhitzt das Gemisch auf 80° , trägt die zu analysierende Phosphorigsäure, bzw. Phosphitlsg. (0,2—0,3 g S. oder Salz) ein, läßt 15 Minuten bei 80° stehen, läßt vorsichtig 50 ccm einer 5%ig., 10% überschüssige

H₂SO₄ enthaltenden Lsg. von MOHR'schem Salz zufließen und titriert nach eingetretener Lsg. den Überschuß an Ferrosalz mittels KMnO₄ zurück. Das Verhältnis der beiden Lsgg. von MOHR'schem Salz und KMnO₄ ermittelt man durch einen blinden Vers. Den Titer der KMnO₄-Lsg. stellt man am besten durch Calciumformiat in Ggw. von K₂CO₃ bei Wasserbadtemperatur im Sinne folgender Gleichung ein:



Das Calciumformiat des Handels wird für den genannten Zweck nochmals durch A. gefällt und dann bis zum konstanten Gewicht getrocknet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 60–62. [1/7.*]) DÜSTERBEHN.

S. Kohn, Zur Analyse des Kieselfluornatriums. Die von SCHUCHT u. MÖLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3693; C. 1907. I. 66) angegebene Methode zur Best. von H₂SiF₆ eignet sich nicht zum Nachweis von Kieselfluornatrium, wird aber dazu anwendbar, wenn man folgendermaßen verfährt: 5 g Na₂SiF₆ werden in einem l-Kolben auf dem Wasserbade gel., nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden in einer Porzellanschale mit der Hauptmenge der zur Titration nötigen Lauge zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Alisarinlösung als Indicator versetzt, so viel von einer neutralen CaCl₂-Lsg. hinzugefügt, bis die Fl. hellgelb ist, u. in der Siedehitze zu Ende titriert. Man muß den CaCl₂-Überschuß u. die Menge des Farbstoffs richtig bemessen, weil sonst der aus CaF₂ und Si(OH)₄ bestehende Nd den Farbstoff völlig an sich reißt, und man dann nur bei lebhaftem Kochen der Fl. einen scharfen Farbumschlag von Hellgelb in Violett bekommt. Phenolphthalein u. Methylorange sind nicht verwendbar, Lackmus zeigt keinen deutlichen Umschlag. (Chem.-Ztg. 31. 794. 10/8. Kasan.) ROTH-Cöthen.

L. F. Hawley, Mitteilungen über die Chemie des Thalliums. II. Eine neue Methode zur gravimetrischen Best. des Thalliums. Nach der folgenden auf der Darst. von *Thalliumsulfostannat*, Tl₂SnS₄ (vgl. HAWLEY, Journ. of Physical Chem. 10. 654; C. 1907. I. 1754) beruhenden Methode kann Thallium leicht und sehr genau gravimetrisch bestimmt werden. Tl kann sowohl als Thallo-, als auch als Thallverb. zugegen sein, da das Fällungsmittel zugleich als Reduktionsmittel wirkt. Als Reagenzien sind erforderlich: eine Lsg. von primärem Natriumsulfid (ca. 150 g im l) und eine nur einen geringen Überschuß von Na₂S enthaltende Natriumsulfostannatlsg. Die letztere braucht nicht frei von Na-Salzen zu sein und wird leicht in der Weise dargestellt, daß man eine SnCl₂-Lsg. mit Na₂S-Lsg. versetzt, bis der zuerst entstandene Nd. sich gerade gelöst hat. Bei der Darst. des reinen Thalliumsulfostannats wird folgendermaßen verfahren: Die h. u. sehr schwach saure Lsg. des Thalliumsalses versetzt man mit etwas mehr Natriumsulfostannatlsg. als notwendig ist, um alles vorhandene Tl in Tl₂SnS₄ überszuführen. Der Nd. besteht aus Tl₂SnS₄ und der festen Lösung mit SnS (vgl. HAWLEY, l. c.). Man setzt nun tropfenweise unter beständigem Rühren Na₂S-Lsg. hinzu, bis die Lsg. vollkommen neutralisiert ist, und dann auf einmal noch 25 ccm. Dann kocht man 5 Minuten lang gelinde, wobei geführt werden muß, damit kein Stoßen erfolgt. Überschüssiges SnS geht dabei in Lsg. Gleichzeitig könnte auch eine geringe Zers. des Tl₂SnS₄ in TlS u. l. Stannisulfid eintreten. Wird aber die Lsg. mit W. verd. und 2–3 Stunden stehen gelassen, so wird das Stannisulfid wieder aufgenommen, und der Nd. besteht dann aus reinem Tl₂SnS₄, das in einem GOOCH'schen Tiegel gesammelt, mit W. gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen wird.

Thallosulfid u. Arsentrisulfid. Werden Gemische von Thallosalzen und Arseniten in alkal. oder saurer Lsg. mit H₂S behandelt, so entsteht nach GUXING (Chem. News 17. 138) eine Verb. TlAsS₃. Eine so zusammengesetzte Verb. kann

nach den Unterss. des Vfs. unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Prüft man die aus saurer oder alkal. Lsg. erhaltenen Ndd. u. Mkr., so erweisen sie sich für alle Zuss. zwischen reinem As_2S_3 u. 62 Mol.-Proz. As_2S_3 als homogen. Die Farbe variiert je nach dem Gehalte an Ti_2S zwischen Hellgelb und Hellrot. Von 62 Mol.-Proz. bis zu reinem Ti_2S erscheint als zweite Phase schwarzes Ti_2S . Ti_2S u. As_2S_3 bilden demnach eine begrenzte Reihe fester Lagg., die bei einem Gehalte von 62 Mol.-Proz. As_2S_3 ihr Ende findet. Aus den Ndd. lösen SS. mehr oder weniger Ti_2S , Lagg. von Alkalisulfiden mehr oder weniger As_2S_3 heraus.

Thallosulfid u. Arsenpentasulfid. Werden Gemische von Thalliumsalsen und Salzen von As^V mit Alkalisulfiden gefällt, so sind in den Ndd., deren Zus. zwischen reinem As_2S_3 u. der Formel: $3\text{Ti}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, schwankt, zwei Phasen unterscheidbar, das hellgelbe As_2S_3 und eine krystallinische orangerote Phase. Bei der Zus. $3\text{Ti}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ist nur die orangefarbige Phase und dann weiter bis zu reinem Ti_2S als zweite Phase schwarzes Ti_2S zugegen. Ti_2S und As_2S_3 vereinigen sich demnach zu einer Verb. Ti_2AsS_4 , bilden aber keine festen Lagg. miteinander. Dieselben Substanzen entstehen, wenn Thallium- und As^V -Salze in saurer Lsg. mit H_2S gefällt werden. Doch ist es dann schwierig, die Reduktion des As und die B. der festen Lsg. $x\text{Ti}_2\text{S} \cdot y\text{As}_2\text{S}_3$ zu vermeiden. Die festen Lösungen $x\text{Ti}_2\text{S} \cdot y\text{As}_2\text{S}_3$ können durch Natriumpolysulfid in *Thalliumsulfarsenat*, Ti_2AsS_4 , umgewandelt werden. Dieses wird durch W. nicht zers. und ist an der Luft vollkommen beständig. F. ca. 250° unter geringer Zers. Beim Kochen mit konz. Na_2S -Lsg. wird es teilweise zers., verd. SS. zers. unter H_2S -Entw. Thalliumsulfarsenat kann analog wie das Sulfostannat zur gravimetrischen Best. des Ti benutzt werden.

Mit Antimontri- u. -pentasulfid bildet Thallosulfid feste Lagg., die der festen Lsg. $x\text{Ti}_2\text{S} \cdot y\text{As}_2\text{S}_3$ ähnlich sind. Die festen Lagg. mit Sb_2S_3 u. mit Sb_2S_5 lassen sich durch das Aussehen nicht unterscheiden. Die Färbung variiert, je nach dem Ti_2S -Gehalte, von Schwarz bis Orangerot. Bei nicht zu hohem Ti_2S -Gehalte sind die festen Lagg. an der Luft beständig. Die meisten der festen Lagg. von mittlerer Zus. sintern beim Erhitzen auf 100° u. werden schwarz u. glasig.

Thallosulfid u. Stannosulfid bilden zusammen eine vollkommene Reihe fester Lagg. von reinem Ti_2S bis zu reinem SnS . Verd. SS. extrahieren einen Teil des Ti_2S und hinterlassen an SnS reichere, gegen SS. widerstandsfähigere feste Lagg. Alkalimonosulfide beeinflussen diese festen Lagg. nicht, Alkalipolysulfide dagegen wandeln sie in Thalliumsulfostannat um.

Thallosulfid u. Schwefel. CARSTANJEN (Journ. f. prakt. Ch. [1] 103. 76) hat aus Ti u. S die beiden Verbb. Ti_2S u. TiS_2 erhalten, die er für chemische Individuen hält, u. außerdem eine Reihe von homogenen krystallinischen Zwischenprodd., die in der Literatur teilweise auch als chemische Individuen beschrieben worden sind.

Eine schwefelreichere Verb. (Ti_2S_3) ist von HOFMANN u. HÖCHTLEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3090; C. 1904. I. 635) beschrieben worden. Nach den Unterss. des Vfs. kann eine vom reinen Ti_2S bis zum reinen S reichende Reihe fester Lagg. erhalten werden. Behandelt man Ti_2S mit Na_2S -Lagg., in denen wechselnde Mengen S gelöst, u. die mit H_2S gesättigt worden sind, so erhält man feste Lagg., deren Ti-Gehalt zwischen 90,49% Ti (reines Ti_2S) u. 70% Ti schwankt. Andererseits können durch Fällung saurer Lsg. irgend eines Ti-Salzes mit wenig überschüssiger Natriumpolysulfidlsg. feste Lagg. erhalten werden, deren S-Gehalt je nach der Menge des vorhandenen Ti-Salzes u. dem S-Gehalt der Natriumpolysulfidlsg. zwischen 25 und 100% S schwankt. Zwischen 90,49 und ca. 81% Ti-Gehalt ist der Nd. vollkommen homogen. Es existieren in diesem Gebiet eine Reihe von festen Lagg. (α -feste Lagg.) von Ti_2S (90,49% Ti) und Ti_2S_3 (80,93% Ti). Von

81–76% sind zwei feste Phasen u. Mk. gut unterscheidbar. Die eine ist amorph, braun und opak, die andere ist krystallinisch, rot und durchscheinend. Von 76% Tl ab existiert nur die Reihe der krystallinischen festen Lsgg., die β -festen Lsgg. Die Krystalle der β -festen Lsgg. sind meist gut ausgebildet und scheinbar orthorhombisch. Sie sind im trockenen Zustande an der Luft beständig u. gegen verd. SS. bedeutend widerstandsfähiger, als die α -festen Lsgg., doch wird ihnen durch Alkalien oder durch mit S oder H_2S nicht genügend gesättigte Alkalisulfidlsgg. S entzogen. Mit dem S-Gehalte steigt die Widerstandsfähigkeit gegen SS. Die einzige S., durch die Tl vollkommen entfernt werden kann, ist rauchende HNO_3 . Zu dem β -festen Lsgg. gehört auch die von HOFMANN u. HÖCHTLEN (l. c.) beschriebene Verb. Die Konstans ihrer Zus. ist auf die Konstans des S-Gehaltes der verwendeten Ammoniumpolysulfidlsgg. zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1011 bis 1019. Juli. [April.] CORNELL-Univ.)
ALEXANDER.

K. Arndt u. K. Willner, *Anodische Störungen bei der Salzsäureelektrolyse*. Bei der Elektrolyse von $BaCl_2$ in einem Porzellantiegel oder mit Schamotte gefüttertem Eisentiegel, mit einem Eisendraht als Kathode, einem Kohlenstab als Anode stieg der Badwiderstand nach kurzer Zeit plötzlich stark an, so daß eine Spannung von 40–60 Volt notwendig war, um geringe Strommengen durchzubringen. Die Kohle umkleidete sich dabei mit einem bläulichen Lichtkranz, u. die Cl_2 -Entw. setzte aus, die Elektrolyse mußte unterbrochen werden. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich beim $SrCl_2$, nicht bei $CaCl_2$. Bei näherer Unters. fanden die Vf. geringe Mengen Kieselsäure in der die Anode umgebenden Salzkruste. Da die Salze davon frei waren, so mußte die Kieselsäure aus dem Porzellan oder der Schamotte der Tiegel stammen. Als die Vf. daher einen einfachen Trog ohne Schamottefütterung benutzten, nach Beginn der Elektrolyse die Anode gegen eine frische Kohle austauschten, konnten sie $SrCl_2$ bei 32 Volt 35 Amp. stundenlang ohne Störung elektrolysieren. Die anodische Abscheidung der Kieselsäure ist also die wahre Ursache der Störung. Da $CaCl_2$ ca. 4%, $SrCl_2$ viel weniger SiO_2 löst, erklärt sich auch, warum bei jenem Salze die gleiche Störung nicht beobachtet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3025–29. 6/7. [24/6.] Charlottenburg. Elektroch. Lab. d. Hochsch.)

MEUSSER.

W. Appellius u. B. Schall, *Über ein Verfahren zur Basicitätsbestimmung in Chrombrühen und Chromextrakten*. Zur Ausführung dieses Verf., über dessen Grundlagen bereits berichtet wurde (Collegium 1907. 106; C. 1907. I. 1354), dient ein Glaskölbchen als Zersetzungsgefäß, in das mittels eines dreifach durchlochenden Gummistopfens eine bis nahe auf den Boden reichende, der Luftzuführung dienende Glasröhre, ein Hahntrichter und ein Rückflußkühler einmünden. Dieser steht in Verbindung mit 2 $CaCl_2$ -Röhren, an die sich ein zur Absorption der CO_2 dienendes U-förmiges Natronkalkrohr anschließt. In dem Kölbchen werden zunächst 1–1,5 g chemisch reines $CaCO_3$ mit etwa 40 ccm W. zum Sieden erhitzt und gleichzeitig ein Strom CO_2 -freier Luft mittels eines Aspirators durch das Kölbchen und die beiden $CaCl_2$ -Röhren etwa 10 Minuten lang hindurchgesaugt. Dann wird der Luftstrom abgestellt, die Natronkalkröhre eingeschaltet und, ohne das Sieden des W. im Zersetzungsgefäße zu unterbrechen, mittels des Hahntrichters eine bestimmte Menge des Cr-Extraktes hinzugefügt. Hierauf wird wieder Luft hindurchgesaugt und das Kochen etwa $\frac{1}{4}$ Stunden fortgesetzt; es ist dann alle CO_2 in das Natronkalkrohr übergeführt worden. Die Menge des Cr-Extraktes ist so zu wählen, daß in 50 ccm davon etwa 0,35–0,50 g Cr_2O_3 enthalten sind. Ist diese Konzentration durch Verdünnen des ursprünglichen Extraktes herzustellen, so muß die Lsg. zunächst durch Kochen von CO_2 befreit werden; ist dagegen hierzu Einengen des Extraktes auf dem Wasserbade nötig, so entfällt diese Vorrichtung; eine hierbei

stattfindende Abscheidung von Chromhydroxyd ist belanglos. Es empfiehlt sich, zwischen Absorptionrohr und Aspirator ein zweites Natronkalkrohr einzuschalten, und mit dem in das Zersetzungsgefäß führenden Rohre ein drittes zu verbinden, in dem die durch den App. zu leitende Luft von CO_2 befreit wird. Die angeführten Beleganalysen geben mit der Theorie übereinstimmende Werte. (Deutsche Gerberzeitung 1907. Nr. 152 u. 153; Collegium 1907. 266—68. 20/7. 270—73. 27/7.)

RÜHLE.

M. Philips, *Über die Bestimmung von Chrom im Chromstahl*. Der Vf. bedient sich zur Oxydation des Chroms des von MARSHAL (Chem. News 83. 76) eingeführten Ammoniumpersulfats und zerstört das überschüssige Persulfat mit HCl , welche seine vollständige Zers. unter B. von Chlor u. HClO , bewirkt. Das durch stets anwesendes Mn gebildete MnO_2 wird durch AgNO_3 (vgl. MARSHAL) zu Permanganat oxydiert und dieses durch die zugegebene HCl sofort zerstört. Das entstandene unl. Silbersulfat bildet mit dem überschüssigen Persulfat ll. Silberpersulfat, das durch die HCl unter Abscheidung von AgCl zersetzt wird. Die entstandene Chromsäure erleidet nach der Arbeitsweise des Vfs. durch die HCl , bezw. Chlorprodd. keinerlei Zers.

Zur Ausführung der Best. löst man 5 g Späne in 30 ccm H_2SO_4 (1 : 5), verd. die Lsg. auf etwa 150 ccm und fügt 6—8 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. und hierauf 40 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumpersulfatlsg. hinzu, wodurch sofort die unl. Carbide in Lsg. gehen (die konz., kalt gesättigte Lsg. übt energischere Oxydationswrkg. aus als eine verd. Lsg.). Dann kocht man kurze Zeit, gibt 10 ccm HCl (1 : 1) hinzu, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches und filtriert die Lsg. vom AgCl ab in ein Becherglas von 1 l Inhalt. Zum Filtrat gibt man 100 ccm einer mit Phosphorsäure versetzten Mangansulfatlsg. (200 g MnSO_4 auf 1000 ccm Phosphorsäure, D. 1,3, 400 ccm konz. H_2SO_4 und 600 ccm W.), verdünnt auf etwa 1 l und titriert nach Zugabe von 25 ccm Ferrosulfatlsg. (50 g FeSO_4 auf 750 ccm W. und 250 ccm konz. H_2SO_4) den Überschuß mit Permanganat zurück. Durch den Zusatz der MnSO_4 -Lsg. verschwindet die gelbliche Färbung des Ferrisulfats, so daß die Endreaktion bis auf den Tropfen genau — selbst bei einer Einwage von 10 g Chromstahl — erkannt werden kann. Die Best. läßt sich gut in 25 Minuten ausführen und liefert mit der genauen Bariumcarbonatmethode nach GALBRAITH vollkommen übereinstimmende Resultate. (Stahl u. Eisen 27. 1164—67. 7/8. Rote Erde.)

BLOCH.

Ralph C. Snowdon, *Elektrolytische Fällung des Zinks*. Untersucht wurden die Einflüsse der Konzentration des Säuregrades, Alkaligehaltes, reduzierender Stoffe, der Stromstärke, der Temperatur. Gefunden wurde, daß die Stromstärke, bei welcher das abgeschiedene Zn schlecht wird, mehr von der Bewegung der Fl. als von anderen Faktoren abhängig ist. Über die Einflüsse der ersteren Faktoren geben die zahlreichen Tabellen des Originals Auskunft. Bei genügend hoher Umdrehungszahl der Kathode (1200 pro min.) konnten 60—65 Amp./dm ohne Nachteil angewandt werden. Die alkal. Lsgg. geben schlechtere Resultate als die sauren, die Ndd. in jenen sind aber glatter, die Ggw. von Resorcinol scheint ohne erheblichen Einfluß. In einer alkal. Lsg. bei 20° wurden z. B. mit 0,13 Volt 3,2 Amp./qdm in 40' 0,394 g, mit 0,6 Volt u. 20,00 Amp./qdm in 15' 0,930 g mit einer Ausbeute von 99,49, bezw. 100,70 erhalten. Das im ersten Fall abgeschiedene Zn war ausgezeichnet, das im letzteren bestand aus runden Körnchen auf fein kristallisiertem Nd.

Mikroskopische Unterss. von Ndd. zeigten, daß Erhöhung von Konzentration u. Temperatur die B. von Krystallen begünstigt, während Stromdichte entgegengesetzt wirkt. Formaldehyd macht die Niederschläge amorph, Natriumsinkatlsgg. geben

feinkrystallinische Niederschläge. (Journ. of Physical Chem. 11. 369—81. Mai CORNELL Univ.) MEUSSER.

L. Rosenthaler, *Vanillin-Salzsäure als Reagens auf Eiweiß und Tryptophan*. WINCKEL hat eine Reihe von Pflanzensamen und fermenthaltigen Substanzen angeführt, die mit Vanillin und HCl eine violette Färbung geben, und geschlossen, daß diese Rk. charakteristisch für Fermente sei. (Apoth.-Ztg. 20. 209; C. 1905. I. 1115). Jedoch geben auch Albumin, Globulin und Casein mit Vanillin-HCl violette Färbung. Zur Widerlegung des Einwandes, daß diesen Präparaten Enzyme beigemischt seien, untersuchte Vf. die Spaltungsprodd. des Eiweißes u. fand, daß Phenylalanin, Tyrosin, Histidin und α -Pyrrolidincarbonensäure die Rk. nicht zeigten; dagegen gab das Tryptophan mit Vanillin-HCl dieselbe violette Färbung wie die oben genannten Eiweißsubstanzen. (Apoth.-Ztg. 22. 678. 14/8. Straßburg. Pharmaz. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Léon Pellet und Paul Métillon, *Über die alkoholische Digestion in der Kälte und die Ausfällung der Pektinstoffe der Rübe*. Durch die Versuche der Verfasser wird von neuem bestätigt, daß die vorhandenen oder die während der wa. Digestion gebildeten Pektinstoffe der Rübe vollständig durch eine genügende Menge Bleisubacetat gefällt werden, und daß der A. die Wrkg. dieses Reagens zu ersetzen vermag. Bei Ggw. von A. ist dementsprechend die Menge des anzuwendenden Subacetats zu vermindern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1528—30. Mai.) MACH.

Georg Buchner, *Über die Untersuchung des Bienenwachses*. Vf. findet die Ursache für die Verschiedenheit der Ansichten über die Dauer der Verseifung von Bienenwachs, die zwischen ihm und BERG (S. 189) besteht, in der verschiedenen Art des Erhitzens beim Verseifen. Wird hierbei, wie Vf. vorschreibt, stürmisch gekocht unter Anwendung eines SOXHLETSchen App. und guter Kühlung, so ist nach 1 Stunde sicher eine völlige Verseifung in allen Fällen zu erreichen. Deshalb muß Vf. auch gegen den Begriff „schwer verseifbare Bienenwachsorten“ im Sinne BERGS Einspruch erheben. (Chem.-Ztg. 31. 631. 22/6. [7/6.] München.) RÜHLE.

Ragnar Berg, *Über die Untersuchung des Bienenwachses*. Veranlaßt durch BUCHNERS Bemerkungen (vgl. vorstehendes Referat) über des Vf. Notiz (S. 189), hat Vf. eine Probe Bienenwachs auf 3 Arten verseift, und zwar 1. nach BUCHNER bei starkem Sieden über freier Flamme 1 Stunde lang, 2. auch nach BUCHNER, aber bei $3\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen und 3. nach BOHRISCH durch Einsenken des Kolbens in ein lebhaft sd. Wasserbad, Dauer des Kochens $3\frac{1}{2}$ Stunden. Die VZZ. waren bei den beiden letzten Verss. entsprechend 105,50 und 105,28, die bei dem ersten erhaltenen VZ. war etwas niedriger, nämlich 103,67. Wenn dieser Unterschied auch zu gering ist, um für orientierende Verss. bedeutungsvoll werden zu können, so lehrt er doch, daß die Art des Erhitzens weniger als die Dauer des Siedens von Belang ist, u. daß einstündiges Erhitzen nicht zum völligen Verseifen genügt. (Chem.-Ztg. 31. 705. 13/7.) RÜHLE.

Arturo Carobbio, *Über die Identifizierung des Fuchsin*. Zum Nachweis von Fuchsin in künstlich gefärbten Weinen, Sirupen und dergl. empfiehlt Vf. folgende 2 Methoden: 1. Zu 1 ccm der betreffenden Fl. fügt man 1—2 ccm Paraldehyd und läßt darauf 4—5 Tropfen einer Lsg. gleicher Teile Jodkali und destilliertem W. fallen. Man schüttelt gut durch unter Vermeidung einer Emulsionsbildung u. läßt stehen. Bei Ggw. von Fuchsin wird der sich abscheidende Paraldehyd rot gefärbt sein, andernfalls ist er farblos oder höchstens schwach gelblich. Statt Paraldehyd

kann auch Eucalyptol oder mit wenigen Tropfen Paraldehyd, bezw. Eucalyptol versetzter Ä. Verwendung finden. Sehr alkoholreiche Fl., die sich mit Paraldehyd, Eucalyptol oder Ä. mischen würde, muß mit W. entsprechend verd. werden. Die Rk. ist sehr empfindlich und zeigt noch unter $\frac{1}{1000000}$ g an. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Rk. um die B. eines Rosanilinjodhydrats, das in den Paraldehyd etc. übergeht. Anstatt Eucalyptol und Paraldehyd kann zur Zers. des KJ auch ein Nitrit oder H_2O_2 oder Chlorwasser dienen, u. das Rosanilinjodhydrat direkt vom Ä. aufgenommen werden. — 2. Man verd. in einem Proberohr 1 ccm der betreffenden Fl. mit 2 ccm W., fügt 2 ccm einer mit Salicylsäure gesättigten Chlf.-Lsg. hinzu, schüttelt durch und läßt stehen. Bei Ggw. von Fuchsin wird das sich abscheidende Chlf. infolge der Lsg. des Rosanilinsalicylats rot gefärbt erscheinen. Bereits FERRARO hat das von FALLIÈRES angegebene Verf. zum Nachweis von Fuchsin im Wein dahin abgeändert, daß er das dem mit NH_3 alkal. gemachten Wein mittels Ä. entogene Rosanilin mit Salicylsäure statt der von FALLIÈRES benutzten Essigsäure behandelte. (Boll. Chim. Farm. 46. 535—37. Juli. [April.] Mailand.) ROTH-Cöthen.

Karl Spiro, *Zur Methodik der Ammoniak- und Harnstoffbestimmungen im Harn.* Das neue Verf. ist eine Kombination der sehr zuverlässigen NH_3 -Best. nach FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 161; C. 1903. I. 257) mit der Harnstoffbest. nach MÖRNER und SRÖQVIST (Skand. Arch. f. Physiol. 2. 448; 14. 297). 25 ccm Harn werden mit $1\frac{1}{2}$ g Baryt und einer niedrigen Schicht Petroleum, Toluol oder A. versetzt u. das NH_3 durch einen Luftstrom mittels Saugpumpe in die vorgelegte S. nach FOLIN getrieben. In dem nun NH_3 -freien Harn wird die Fällung der stickstoffhaltigen Substanz außer Harnstoff durch A.-Ä. bewirkt und im Filtrat der N nach Ansäuerung und Vertreibung des A.-Ä. direkt nach KJELDAHL bestimmt. Das Verf. ist einfach und erfordert außer der Saugpumpe nur den App. für die Kjeldahlbest. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 481—83. Mai. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BLOCH.

C. Victorow, *Über die erforderliche Zeitdauer der Gärung beim Nachweis des Traubenzuckers im Harn.* Verss. mit diabetischen Harnen zeigen, daß eine sechsständige Gärung bei $34-36^\circ$ (10 g Hefe auf 100 ccm zuckerhaltige Fl.) vollkommen genügend ist, um den Zucker ganz zu vergären. Bei Zimmertemperatur ist die Gärungsdauer bei verschiedenen Harnen verschieden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 583—600. 26/7. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

A. W. Hoppenstedt, *Ein Vorschlag und eine Grundlage für eine neue Methode zur Bestimmung von Gerbstoff.* Das Verf. beruht auf der optischen Aktivität gewisser Alkaloidsalze, die mit Gerbstoff Ndd. geben, und der Feststellung der Abnahme der Drehung ihrer Lsgg. nach der Fällung des Gerbstoffes. Am geeignetsten hierfür hält Vf. das Cinchoninsulfat, das Gerbstoff vollständig, Nicht-Gerbstoffe aber nicht fällt und eine starke Rechtsdrehung besitzt. Linksdrehende Salze sind hierzu nicht zu brauchen, da im Falle einer Verfälschung eines Gerbstoffextraktes mit rechtsdrehendem Zucker dieser als Gerbstoff bestimmt werden würde. Vf. benutzt eine 1%ige Lsg. dieses Salzes und zur Best. der Drehung einen Halbschattenapp. mit Zuckerskala und ein Rohr von 200 mm; als Vergleichslsg. dient eine Lsg. von 4 g reinsten getrockneten Tannins von MERCK in 1 l W. Untersucht wurden 5 Extrakte, nämlich gewöhnlicher und geklärter fester Quebrachoextrakt (1 und 2), Eiche (3), Hemlock (4) und Kastanie (5), von denen Lsgg. derselben Stärke, wie sie bei dem üblichen Hauptpulververf. gebraucht werden, hergestellt wurden. Zur Ausführung eines Vers. werden 50 ccm der Cinchoninsulfatlsg. unter Umrühren mit 50 ccm der Tanninlsg. versetzt; darauf wird vom Nd. abfiltriert und die Drehung des Filtrates bestimmt. Gleichzeitig ist die Drehung der auf das Doppelte mit

dest. W. verd. Cinchoninsulfatlg. festzustellen; aus der Abnahme der Drehung obigen Filtrates gegenüber dieser Lsg. läßt sich die Menge Tannin berechnen, die je 1° der Abnahme der Drehung entspricht. Mit Hilfe dieses Wertes ist dann der Gehalt von Gerbstoffextrakten an Gerbstoff wie angegeben zu bestimmen. Die Unters. der fünf genannten Extrakte ergab folgende Werte für ihren Gerbstoffgehalt nach dem

	Cinchoninverf.	Hautpulververf.
Nr. 1	66,67%	67,94%
„ 2	60,61 „	60,34 „
„ 3	26,13 „	27,93 „
„ 4	22,87 „	25,47 „
„ 5	24,92 „	30,21 „

Eine größere Genauigkeit der Ergebnisse ist durch Anwendung stärkerer Lsgg. zu erreichen, nämlich einer 2%,ig. Cinchoninsulfatlg. und solcher Gerbstoffextraktlgg., welche die zum Gerben benutzte Stärke besitzen. Die Ausführung des Verf. ist dann dieselbe wie vorher, mit der Ausnahme, daß zu 100 ccm der 2%,ig. Cinchoninsulfatlg. 25 ccm des verd. Gerbstoffextraktes zu setzen sind. Es sei noch auf ein gleichartiges Verf. des Vf. (Journ. of the Americ. Leather Chem. Assoc. 1. 192; Collegium 1907. 77; C. 1907. I. 1228) verwiesen. (Collegium 1907. 279—82. 3/8. [21/7.]; Journ. of the Americ. Leather Chem. Assoc. 2. 175.)

RÜHL.

G. Lunge u. E. Berl, *Zur Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren*. Entgegen MIHR (Chem.-Ztg. 31. 324. 340; C. 1907. I. 1706) bestätigen Vf. ihren früheren Befund, daß die *Abrauchmethode* auch bei vorsichtiger Handhabung schwankende Werte liefert. Aus verd. Mischsäure läßt sich die HNO_3 durch 3—4 stdg. Erhitzen auf dem lebhaft sd. Wasserbade nicht entfernen. Der *Nitrometermethode* muß gegenüber der *Abrauchmethode* mindestens bei Schiedsanalysen der Vorzug gegeben werden. (Chem.-Ztg. 31. 435—86. 11/5.)

BLOCH.

Technische Chemie.

Ein neuer Ventilator. Der neue „Doppel-Blackman“ der Blackman Export Company in London (Berlin, Motastr. 75) besteht aus zwei hintereinander liegenden und schräg gegeneinander geneigten Ventilatorrädern, die an ihrer Peripherie verbunden sind. Diese Anordnung bewirkt, daß das Zentrum des Ventilators ebenso große Saugkraft ausübt wie jeder andere Teil des Rades, während die Luft parallel zur Achse ausgeblasen wird. Auch ist der App. reversierbar, d. h. er kann je nach seiner Drehrichtung auf derselben Seite als Exhaustor oder Propeller verwendet werden. Die Doppelflügel sind einzeln ersetzbar. (Chem.-Ztg. 31. 771—72. 3/8.)

BLOCH.

A. F. Diehl, *Anfeuchte- und Mischapparat für fein gemahlene Gerbmaterien*. Der neue App. besteht in der Hauptsache aus einem Rührwerk mit Wasserspritzrohr, einer Schnecke und einem ebenfalls mit Spritzrohr ausgestatteten Schleudergehäuse u. bewirkt eine äußerst gründliche Mischung der Materialien ohne Klumpenbildung. Er ist bei der heutigen Anwendung vieler verschiedener Gerbmaterien in feinest gemahlenem Zustande von größter Wichtigkeit für die Lederindustrie. (Chem.-Ztg. 31. 782. 7/8. München.)

BLOCH.

Max Mayer u. E. G. Kleiner, *Kritische Untersuchungen über Wasserreinigung*

(Vgl. Journal f. Gasbeleuchtung 50. 321. 353; C. 1907. I. 1704.) Vff. untersuchen die Wasserreinigung mit Kalk und Soda, indem sie die nach PFEIFER (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 193; C. 1902. I. 895) berechneten und nach BINDER empirisch bestimmten Werte miteinander vergleichen u. die auftretenden Differenzen durch die bei der Reinigung verlaufenden chemischen Prozesse erklären. Hierbei wird besonders das Verhalten der freien Kohlensäure, der Kalksalze u. der Magnesia und die in jedem Falle erzielte Reinigung berücksichtigt. Es ergibt sich hierbei, daß die nach PFEIFER berechneten Zusätze bei Wässern normaler Zus. nur dadurch günstige Resultate liefern, daß der durch Außersachtlassen der freien CO_2 gemachte Fehler durch andere Fehler ausgeglichen werden kann, was in außergewöhnlichen Fällen nicht zutreffen kann. Ein synthetisches W., das nur Calciumdicarbonat und freie CO_2 enthält, kann durch den empirisch ermittelten Kalkzusatz um 81,4% gereinigt werden; da das gereinigte W. freies CaO enthält, der Zusatz aber nur 87,6% des theoretischen beträgt, so folgt daraus, daß ein Teil des Kalkes als Dicarbonat gefallen ist, was für PFEIFERs Berechnung spricht. Ein nach dieser ermittelter Zusatz macht nur 87,7% der Theorie aus und bewirkt eine Reinigung von 69,8%; die noch vorhandene Härte rührt aber von nicht abgeschiedenem Dicarbonat her, so daß durch mehr CaO ein besseres Resultat erreicht werden würde. Die Best. der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in CO_2 -haltigem W. bestätigt SCHLÖSSINGS (C. r. d. l'Acad. des sciences 75. 70) Angaben. W. nimmt zwar mit steigendem CO_2 -Gehalt größere Mengen CaCO_3 auf, gleichzeitig wächst aber die nach Abzug der halbgebundenen CO_2 übrigbleibende Menge freier CO_2 , welche bei der Berechnung des Kalkzusatzes unberücksichtigt bleibt und aus der halbgebundenen CO_2 nur sehr unsicher berechnet werden könnte. Die freie u. halbgebundene CO_2 wird ziemlich energisch zurückgehalten; Erwärmen hat keinen sehr großen Einfluß auf das Entweichen des CO_2 , Durchleiten von Luft befördert dasselbe. Letzteres vermag auch für sich allein den CaCO_3 aus dem W. zur Abscheidung zu bringen.

Magnesiumcarbonat verhält sich dem CaCO_3 ähnlich, ist aber leichter in W. l., so daß es als MgO abgeschieden werden muß; daß aber die zur Reinigung eines reinen Magnesiumdicarbonatwassers erforderliche Menge CaO erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt, hängt mit der dolomitischen Fällung des MgCO_3 zusammen. PFEIFER berechnet den Kalkzusatz unter der Voraussetzung, daß das Mg als MgO gefällt wird, und gewinnt hierdurch einen Überschuß an CaO , der zum Teil die nichtberücksichtigte freie CO_2 neutralisiert; u. da man ferner, wie die Vff. in Übereinstimmung mit v. COCHENHAUSEN (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1987; C. 1907. I. 188) finden, die Magnesiabest. nach PFEIFER bei Anwendung von überschüssigem Kalkwasser zu hoch ausfällt, so findet hier eine zweite Korrektur durch einen Fehler statt. Die Abscheidung der Magnesia verläuft nur bei nicht ausreichender Kalkmenge schnell und vollkommen; überschüssiges CaO erzeugt eine kaum filtrierbare Trübung, wodurch die Reinigung sehr unvollkommen bleibt. Ein klärend wirkender Zusatz von Eisenvitriol (ARCHBUTT, Journ. Soc. Chem. Ind. 10. 511) wird kaum allgemein anwendbar sein. Bei einem dolomitischen W. ist die Differenz zwischen dem theoretischen und empirisch ermittelten Kalkzusatz dem MgCO_3 fast äquivalent, wonach also dolomitische Fällung erfolgt war.

Die Reinigung von W. mit permanenter Härte kann nach der PFEIFERschen Formel nie ganz richtig werden, weil die permanente Härte zu niedrig gefunden wird. Die empirisch bestimmten Zusatzmengen von Kalk u. Soda sind am besten nach den Resultaten der Unts. des gereinigten W. zu korrigieren. Das Verhalten des Gipses in Ggw. von NaHCO_3 hat schon PFEIFER untersucht.

Verss. über die Wasserreinigung mit Barytsalzen zeigen, daß eine gute Reinigung relativ langsam verläuft. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 479—87. 25/5. 502—8. 1/8. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) FRANZ.

Weigelt, Die Abwasserfrage in der Kaliindustrie. Redner behandelt die Schädlichkeit der in die Flußläufe abgeleiteten Endlaugen der Kaliindustrie für die Fische. Man muß daher die Endlaugen gehörig verdünnen, um schädigende Wrkgg. ausschließen. Die Größe der Verdünnung generell festzusetzen, ist nicht möglich, weil jedes Kaliwerk andere Endlaugen in das W. fortschickt, in denen Konzentration u. näherer Salzgehalt ganz verschieden sind. Deshalb könne er nur auf die Schädlichkeiten der einzelnen Bestandteile der Endlaugen für die Fische eingehen. Vf. bespricht dann das Vermögen der Flüsse, durch ihren Gehalt an Erdalkalicarbonaten SS. zu binden, einen Vorgang, den er als „Selbstgesundung“ bezeichnet. Zu den Faktoren der Reinhaltung der Flüsse gehört außer der Verdünnung der eingeführten Verunreinigungen auch das Zurückhalten der ungelösten „Trübstoffe“ durch Klärbecken. Bei der Verdünnung kommen wesentlich die Mischungsvorgänge der Abflüsse in den Wasserläufen in Betracht, die sich in den verschiedenen Vorflutern in der verschiedensten Weise u. in wechselnder Geschwindigkeit vollziehen. Vf. schildert die von ihm darüber angestellten Verss. (Chem.-Ind. 26. 102; 28. 525; C. 1903. I. 899; 1905. II. 1395). Diese bewiesen u. a., daß beim Einleiten von sehr konzentrierten Lsgg. diese im Fluß kilometerweit abwärts fluten können. Wenn man aber die Endlaugen vor dem Einleiten stark verd., vollzieht sich die Mischung in Vorfluter rascher und gleichmäßiger.

Vf. führt dann die Interessenten an, welche außer der Fischerei durch die Verunreinigung der Flüsse benachteiligt werden, wie die Landwirtschaft, die Industrie selbst u. die Gewerbe, sowie alle diejenigen Betriebe, welche das Flußwasser zum Kesselbetriebe benutzen müssen.

An den Vortrag schließt sich eine Diskussion, in der von v. KOERNEN die Kaliindustrie gegen den Vorwurf, zu den Hauptverunreinigern der Flüsse zu gehören, verteidigt, worauf MEHNER über seine Verss. berichtet, die Kaliwerke von der Endlauge zu entlasten, indem man den jetzt in Aussicht genommenen Versatz der Bergwerke, den sogenannten Spülversatz, mit einer Laugenbeseitigung verbindet und Sand hineinspült. Ein anderer Vorschlag geht dahin, die Endlauge einzudampfen, bis sie auskristallisiert, sie dann in die Grube schaffen und dort ausgießen. Es käme dies auf die Verarbeitung der Endlauge zu Bischofite heraus. Redner setzt diese Verff. näher auseinander — Es folgen Redner, wie KUBIERSCHKY, VOGEL, der die Herstellung der Verdünnung in der Vorflut mittels Mischdüsen empfiehlt und die Abnahme an den eingeleiteten Mg-Salzen im Flußlaufe zum Teil auf biologische Vorgänge zurückführt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1037 bis 1049. 21/6. [5/5*.] Vortrag auf dem III. Deutschen Kalitag. Hildesheim.)

PROSKAUER.

P. Beck, Über weiße Mineralfarben und die sogenannten Bleiweißersatzmittel. Bericht über die Anstrengungen, für Bleiweiß als Deckfarbe ein Ersatzmittel von wirklichem Wert zu finden. Solange diese Ersatzmittel nichts anderes sind, als ein Gemisch von Zinkweiß, Lithopon, Kreide, Schwerspat, Kieselsäure etc., wie dies bei sämtlichen seither untersuchten Surrogaten der Fall ist, können diese als Ersatz für Bleiweiß nach keiner Richtung hin in Betracht kommen. (Chem. Ind. 30. 270—77. 15/6. 305—11; 1/7. Köln a. Rh.)

BLOCH.

Léon Guillet, Über die Eigenschaften und die Konstitution der Tantalstähle. Nach verschiedenen Patenten soll Ta-Zusatz die Eigenschaften der Stähle beträchtlich verbessern. Nach den Verss. des Vfs. an den verschiedenen Stahlsorten (mit 0,09—1,05% Ta und 0,12—0,18% C), hergestellt von den Eisenhütten von Imphy, zeigen aber die Tantalstähle weder in mikrographischer, noch mechanischer Hinsicht besondere Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 327—29. 29/7.) GROSCHUPF.

Otto Steiner, *Die elektrolytische Raffination des Zinnes*. Wird eine 10%ige Na_2S -Lsg. zwischen 2 Sn-Elektroden bei etwa 90° elektrolysiert, so scheidet sich S an der Anode ab und bildet SnS_2 , das sich in der Lauge löst. An der Kathode bildet sich Na, das, wenn die Spannung des Stromes 0,2 Volt nicht erreicht, sich nicht mit dem Lösungswasser, sondern mit dem SnS_2 unter B. von Na_2S und Sn, das sich an der Kathode niederschlägt, umsetzt. Die verunreinigenden Fremdmetalle, wie Pb, Sb, Cu, Fe, Bi, Ag etc. werden als Sulfide gefällt und sammeln sich zum Teil als Anodenschlamm am Boden des Bades an, zum Teil bleiben sie an der Anode haftend zurück. Als Kathoden dürfen nur Platten aus reinem Zinn oder versinnte Bleche verwendet werden; die Anoden werden aus Rohsinn mit etwa 90% Sn gegossen, geringerwertiges Rohsinn ist durch Verschmelzen mit besserem zuvor auf diesen %-Gehalt zu bringen. Nach diesem Verf. können metallische, kompakte Sn-Ndd. von beliebiger Dicke u. einem Gehalte von 99,9% Sn erhalten werden. Hinsichtlich der Einzelheiten der technischen Ausführung des Verf. sei auf das Original verwiesen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 207—10. 1/8. Grefeld.) RÜHLE.

J. Weisberg, *Studie über die Zunahme der Alkalität in saturierten Säften während der Verdampfung*. Die schon von anderen Autoren beobachtete Erscheinung hat Vf. näher verfolgt und hierbei folgendes gefunden: Die Saturation der Säfte wird in den meisten Fabriken soweit getrieben, daß nicht nur der gesamte CaO in Carbonat, sondern auch ein größerer oder kleinerer Teil der festen Alkalien in Carbonate, bezw. Dicarbonate umgewandelt werden. Beim Verdampfen wird nun CO_2 entbunden, so daß jetzt durch Phenolphthalein eine größere Alkalität angezeigt wird als vorher. Dieser Vorgang findet jedoch nur dann statt, wenn frische, gesunde, genügend Alkalien enthaltende Rüben in normaler Weise verarbeitet werden. Bei Sirupen, die bis zu einer gewissen Grenze eingedickt sind (30—32° B ϕ .), scheint eine weitere Alkalitätszunahme nicht mehr stattzufinden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1507—22. Mai. [März.] Paris.) MACH.

H. Pellet, *Das Ultramarin*. — *Der blaue Zucker*. Besonders bei Zuckerrohr-suckern kommt es vor, daß unter anscheinend gleichen Verhältnissen ein Zucker durch die gleiche Menge Ultramarin viel stärker gefärbt wird wie ein anderer. Vf. beschreibt einen Fall, bei dem die beobachtete stärkere Bläuung des Zuckers von einer leichten Änderung der Fabrikationsweise (ein Teil des Saftes war nicht saturiert worden) herrührte. In dem blauen Zucker wurde eine etwas höhere Asche gefunden, in der SiO_2 und Phosphate, die sonst in normalen Zuckern nicht vorkommen, vorhanden waren. Vermutlich wird das Ultramarin durch die sich während des Kochens noch ausscheidenden Substanzen (SiO_2 und Phosphate) mitgerissen und auf den Krystallen fixiert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1527—28. Mai.) MACH.

H. Pellet, *Über die Einflußlosigkeit von Änderungen in der Auslaugung auf die Reinheit der Diffusionsäfte*. Vf. weist darauf hin, daß durch die 1906 in Eldorf vorgenommene Prüfung des Verf. von STEFFEN die seit langem in der Praxis erkannte Tatsache bestätigt worden ist, daß man bei sonst gleichen Bedingungen die Schnitzel so weit als angängig entzuckern kann, ohne die Reinheit der Diffusionsäfte zu vermindern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1531—33. Mai.) MACH.

Adolf Wiebold, *Über Hefextracte*. Vf. gibt zunächst eine ausführliche Übersicht der bisher in Vorschlag gebrachten Verff. zur Verwendung der Hefe als

Nahrungsmittel. Wegen ihres hohen Stickstoffgehaltes und des fleischähnlichen Geschmackes und Geruches, den Hefepräparate bei entsprechender Behandlung annehmen, würde die jährlich in großen Massen produzierte Brauereiabfallhefe als Ersatzmittel für Fleisch von hohem Werte sein. — Es werden sodann zuerst einige orientierende Verss. angeführt, welche in der Absicht unternommen wurden, über die Ausbeute und den Grad des Abbaues der Hefeweißstoffe nach den einzelnen Verff. Aufschluß zu gewinnen. Hefe von 25%, Trockensubstanz u. 2,54% N wurde bei verschiedenen Temperaturen mit 0,25%ig. HCl mit oder ohne Zusatz von Pepsin behandelt. Die höchste Ausbeute an löslichem N (71%) wurde erzielt, als 50 g Hefe mit 100 ccm HCl $\frac{1}{2}$ Std. bei 2 Atmosphären Druck erhitzt und dann noch 4 Std. bei 40° mit 0,5 g Pepsin digeriert wurden; dieses Präparat besaß außerdem den angenehmsten Geruch und Geschmack. Der Vorteil des Pepsinzusatzes war in allen Fällen gering, da proteolytische Enzyme in der Hefe zur Genüge vorhanden sind.

Von einer Reihe weiterer Vorverss. über die Wrkg. verschiedener Zusätze, wie Zucker, Alkohol, SS. und anderer, auf die Selbstverdauung der Hefe hatten diejenigen mit Kochsalz die besten Erfolge; daher wurde dieses Verf. in mehreren Modifikationen zum näheren Studium gewählt: Je 2000 g Hefe wurden mit 40 g Kochsalz, bzw. 68,3 g konz. HCl, 110 g 25%ig. NaOH und ohne jeden Zusatz einige Stunden auf 40–60° erhitzt. Es trat dabei Verflüssigung ein; schließlich wurde mit Soda, bzw. HCl neutralisiert und der Extrakt auf Trockensubstanz, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt untersucht. Es wurde der *Gesamtstickstoff* nach KJELDAHL, der *Albuminstickstoff* durch Fällung mit Kupferhydroxyd nach STUTZER, der *Peptonstickstoff* durch Fällung mit Phosphorwolframsäure in salzsaurer Lösung unter Abzug des Albuminstickstoffs und der *Amidstickstoff* als Rest bestimmt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Das Hauptergebnis ist, daß die Selbstverdauung der Hefe ohne jeden Zusatz das beste und schnellste Mittel darstellt, um Hefeextrakt von angenehmem Geruch und Geschmack bei hoher Ausbeute zu gewinnen. Alle in Anwendung gebrachten Zusätze vermindern entweder die Ausbeute und verschlechtern das Stickstoffverhältnis oder beeinflussen Geruch und Geschmack des Extraktes ungünstig. (Arch. der Pharm. 245. 291–311. 26/5. [April.] Braunschweig. Techn. Hochsch. Lab. f. chem. Technologie II.) MEISENHEIMER.

Frings, *Ausbeuteberechnung bei der Essigfabrikation*. Da 1 Vol.-% A. 1,036 Gewichts-% Essigsäure entspricht, so ergibt sich die Ausbeute an Essigsäure aus dem Verhältnis: Eingebrachter Alkohol in Vol.-%, mal 1,036 zu entstandener (= erhaltener minus eingebrachter) Essigsäure im Gewichts-%, pro l. (Dtsch. Essigind. 11. 198–99. 14/6. [2/6.] Aachen.) MEISENHEIMER.

G. Benz, *Ausbeutebestimmung bei der Essigfabrikation*. (Siehe das voransteh. Ref.) Da es in der Praxis sehr schwer hält, gerade den einem bestimmten Quantum eingebrachter Maische zugehörigen Ablauf abzugrenzen, so empfiehlt es sich, während einer längeren Versuchsdauer die Zus. und Menge des Aufgusses u. Ablaufes fortwährend zu bestimmen. Nach diesem Verf. wurde die Leistungsfähigkeit zweier verschiedener Systeme, eines geschlossenen Siebbodenbildners und eines Drehkreisbildners mit automatischer Aufgüßvorrichtung, miteinander verglichen; dabei waren die Ausmessungen der Apparate sowohl als die Behandlung während des Vers. durchaus übereinstimmend. Die Ausbeute betrug im ersten Bildner 83, im zweiten nur 71% Essigsäure. (Dtsch. Essigind. 11. 245–46. 26/7. Heilbronn.) MEISENHEIMER.

Jean Effront, *Verfahren zur Nutzbarmachung des Stickstoffs der Brennerschlempen*. Die direkte Dest. der eingedickten Schlempen liefert keine befriedigende

Ausbeute, da ein Teil der N-Substanzen durch alkal. Basen gebunden werden, der sich der Umwandlung in NH_3 entzieht. Das angegebene Verf. (franz. Pat. 369630) gründet sich auf die Beobachtung, daß diese Verbb. durch Harze (*Kolophonium*), saure Säfte und Mineralsäuren zerlegt werden. Getreideschlempen werden am besten mit Natriumsulfat, dessen Menge nach den an Alkalien gebundenen organischen Substanzen bemessen wird, versetzt und im überhitzten Luftstrom bei $180\text{--}200^\circ$ ausgetrocknet; das saure Destillat enthält etwa 50% des Gesamt-N als NH_3 . Der verkleinerte Rückstand wird in Retorten im überhitzten Dampf-Luftstrom auf 700° erhitzt. Unter den Destillationsprodd. befindet sich auch *Methylalkohol*. Bei Rüben- und Melasseschlempen wendet man besser Kolophonium (20–30 kg auf 100 kg konz. Schlempe) an, destilliert bei 200° unter abwechselnder Anwendung eines Luft- und CO_2 -Stromes, behandelt den Rückstand mit h. W., zieht das obenauf schwimmende Harz ab und erhitzt die jetzt in W. unl. gewordenen N-Verbb. nach dem Filtrieren für sich in der Retorte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1544–45. Mai.) MACH.

Franz Erban u. Arthur Mebus, *Studien über die Herstellung von Türkischrot-ölen und Seifenpräparaten für Färbereizwecke*. Die Vff. prüfen die Einw. von konz. H_2SO_4 u. alkal. Verseifungsmitteln auf Leinöl, Rüböl, Fischtran und Cocosfett und die Verwendbarkeit der erhaltenen Prodd. im Vergleich zu *Ricinusölpräparaten*. Die Resultate sind zum Schluß tabellarisch zusammengestellt. Ein völlig befriedigender Ersatz der Präparate aus Ricinusöl durch solche aus anderen Rohmaterialien ist bisher nicht möglich. — *Leinöl* gibt mit konz. H_2SO_4 einen flockigen, unbrauchbaren Brei. Zur Verseifung ist annähernd das Doppelte der aus der Verseifungszahl berechneten Menge NaOH nötig; anscheinend verhält sich die Leinölsäure bei der Verseifung mit konz. Alkalien wie eine Oxyssäure. Der Anwendung von Leinöl-beizen zum Präparieren von Textilstoffen steht die energische Oxydation der Leinölsäure auf der großen Faseroberfläche entgegen. — *Rüböl* ist leicht sulfurierbar, aber schwierig verseifbar; die Seifen liefern keine klaren Legg., sondern gelblich-weiße, gallertige Massen. — *Fischtran* gibt dunkle Öle und schmutzig graubraune, salbenartige, unangenehm riechende Seifen. — Aus *Cocosfett* sind durch Sulfurierung keine klaren Öle erhältlich, dagegen verhält es sich bei der Verseifung sehr günstig. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 169–74. 1/6. 185–90. 15/6. Wien. Techn. Hochsch. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe von Suida.) BLOCH.

F. Ulzer und P. Pastrovich, *Fette und Naphthaprodukte*. Bericht über die Fortschritte auf diesen Gebieten in den Jahren 1905 u. 1906. (Chem.-Ztg. 31. 747–48. 27/7. 770–71. 3/8. 779–81. 7/8.) BLOCH.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie*. Bericht über Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1906. (Chem. Ind. 30. 354–63. 15/7. 390–97. 15/8.) BLOCH.

R. Haller, *Die Bedeutung der Struktur der Baumwollfaser für die Bleicherei, Mercerisation und Färberei*. Die Wrkg. der Bleiche, Mercerisation, Färberei, vor allem die Aufnahme der Farbstoffe in der Baumwollfaser, läßt sich durch mkr. Beobachtung von Lösungserscheinungen, besonders mit Kupferoxydammoniak, verfolgen. — Unterwirft man Baumwollfaser einer guten Halbbleiche (Imprägnieren mit Kalkmilch, Kochen unter Druck, Waschen, Säuern, Waschen, Kochen unter Druck in Länge von 2°, Waschen und Säuern), so bleibt sowohl nach dem Kochen in Kalk als auch in NaOH die Cuticula erhalten; es ist also fraglich, ob das *Cutin*

ein talgartiges Fett darstellt. — Die Eiweißsubstanzen der im Lumen vorhandenen Protoplasmareste treten selbst nach dem Kochen mit NaOH unter Druck noch deutlich hervor. — Mit schwach essigsaurer Safraninlag. färbt sich rohe Baumwollfaser anscheinend homogen rot, während diese Färbung umso weniger intensiv erscheint, je mehr die Bleiche fortgeschritten ist; dies ist dadurch begründet, daß nur die äußere, cutinisierte Schicht, nicht die Zellmembran gefärbt ist, u. erklärt den Umstand, daß von in basischen Farbstoffen gefärbter, ungebeizter Baumwolle nicht aller Farbstoff durch Waschen entfernbar ist. — Die Zellwand von z. B. mit Kongo gefärbter mercerisierter Baumwolle ist homogen gefärbt und läßt mit Kupferoxydammoniak nur das rot gefärbte Innenhäutchen zurück, während sich bei nicht mercerisierter die intensiv rote Cuticularschicht teils fetsenweise ablöst, teils intensiv rote Ringe und Spiralen um die kaum gefärbte, tonnenförmig angeschwollene Zellmembran bildet. Anscheinend ist die cutinisierte Schicht der Faser für gelöste Farbstoffe u. Beizen schwer durchlässig und wirkt außerdem als Filterschicht. Mit Suberin ist Cutin wegen des mangelnden Gehaltes an Phellansäure nicht identisch. — Die Mercerisation besteht nicht im Weglösen der sogenannten Cuticula, sondern im Herauslösen des der äußeren Faserschicht eingelagerten Cutins. Löst man Baumwolle in Kupferoxydammoniak und behandelt die zurückbleibenden cutinhaltigen Membranen mit konz. NaOH, so geben diese Teile mit Jod u. H_2SO_4 die rein blaue Färbung der Cellulose, während sie vor der Laugenbehandlung Braunfärbung zeigen. — Die bei der Färbung von Baumwolle mit substantiven Farben beobachteten scheinbaren Farbstoffablagerungen im Lumen sind identisch mit der infolge ihrer Imprägnierung mit Proteinsubstanzen intensiv gefärbten Innenwand der Baumwollfaser. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 125—28. 15/4. Traun.) BLOCH.

N. Planowsky, *Über die Rolle des Anthrachinons beim Ätzen von α -Naphthylaminbordeaux mit Rongalit.* Anthrachinon wirkt beim Ätzen mit Rongalit nicht katalytisch, sondern dient als Wasserstoffüberträger, indem es durch den Rongalit in Oxanthranol übergeführt wird, das den Asofarbstoff unter Wiederoxydation zu Anthrachinon reduziert; letzteres wird wieder durch Rongalit reduziert etc. — Chinon befördert die Wrkg. der Rongalitätze nicht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 109—11. 1/4. 128—31. 15/4. Iwanowo-Wosnessensk. Lab. der Baumwolldruckerei Fokin.) BLOCH.

Hans Lehmann, *Über eine neue kornde Platte für Lippmann-Photographie.* Vf. hat auf Grund theoretischer Überlegungen eine neue kornde Platte hergestellt, die 2 im Spektrum komplementär liegende Empfindlichkeitsmaxima mit bestimmten relativen Intensitätsverhältnis besitzt. Die Platten werden von der Firma KRAUSSEDER & Co., München, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 279—83. Juli.) SACKUR.

M. M. Richter, *Über Äther- und Schwefelkohlenstoffexplosionen.* Anlaß zu den Unters. des Vf. gaben die Explosionen, die beim Umfüllen des Äthers dadurch eingetreten waren, daß der Arbeiter den Metalltrichter mit der Hand berührt hatte. Hierbei war außer elektrischen Schlägen das Übergehen elektrischer Funken bemerkt worden, so daß Reibungselektrizität die wahrscheinliche Ursache der Brände war. Der Vf. stellte etwa 200 Vers. an, indem er Wolle in Ä. hin- und herbewegte. Die Wolle wird dabei positiv, der Ä. negativ erregt. (Mit der Abnahme des Wassergehaltes des Ä. nimmt dessen Leitfähigkeit ab.) Der Vf. schließt zur Vernichtung der elektrischen Erregung vor, einmal alle vom Ä. durchflossenen

App. und Röhren mit einer guten Erdung aus Kupfer zu versehen, ferner anstatt der beim Abfüllen benutzten Metalltrichter solche aus Glas, Steingut oder Porzellan zu verwenden. — In der gleichen Weise mit Schwefekohlenstoff vorgenommene Verss. zeigten, daß dieser in außerordentlich hohem Grade elektrisch erregbar ist und darin durchaus dem Bzn. ähnelt. Der Vf. bringt für CS_2 , die gleichen Vorsichtsmaßregeln wie für Ä. in Vorschlag. (Chem. Ind. 30. 300—2. 1/7. [1/6.] Karlsruhe i. B.)
BLOCH.

J. C. A. Simon Thomas, *Die langsame Zersetzung der nassen Schießbaumwolle*. Wiederholte Unters. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 11. 1003; C. 99. I. 76) einer nunmehr über 20 Jahre alten, nassen, gepreßten, mit Kreide versetzten Schießbaumwolle ergab, daß die Kreide infolge Freiwerden von HNO_3 u. HNO_2 nach und nach verbraucht wird und in den letzten 8 Jahren fast auf die Hälfte zurückgegangen ist. Die Abnahme der Stabilität ist vorläufig noch geringfügig, wird aber wahrscheinlich stärker werden, wenn die ganze Kreide verbraucht ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1143—44. 5/7. [4/4.])
BLOCH.

Ferdinand K. Kopecky, *Die Wissenschaft der Lederbereitung*. Hauptpulver besitzt einen merklichen Gehalt an wasserlöslicher Substanz; bei andauerndem Waschen mit W. nimmt die Menge derselben ab und bleibt für einen gewissen Zeitraum nahezu konstant. Chromiertes Hauptpulver dagegen gibt an W. keine l. Stoffe ab, da es sich durch Behandeln mit W. nicht mehr in Gelatine überführen läßt. Die Menge Cr-Salz, die diese Veränderung der Hautfaser zu sogen. „Chromleder“ bedingt, schwankt, je nach der Art des Endprod., von 0,1 bis $4\frac{1}{2}\%$ Cr_2O_3 , bezogen auf getrocknetes Pulver.

Die Frage, ob „Chromleder“ eine chemische Verb. und „Chromieren“, sowie „Gerben“ chemische Vorgänge seien, verneint Vf. Wohl gibt es nach einer unveröffentlichten Unters. PROCTERs „Additionsverb.“ wie „Hautfaser + Säure“ u. „Hautfaser + Alkalihydroxyd“, diese kolloidalen Verb. sind aber weniger l. als Hautfaser selbst, so daß die Löslichkeit der letzteren einer Wrkg. bakterieller Tätigkeit und weitgehender Zers. sein muß, die durch das Auftreten von Aminen, H_2S und NH_3 leicht nachzuweisen ist. „Leder“ kann daher keine chemische Verb. sein, und „Gerben“ ist ein rein physikalischer Vorgang, der hauptsächlich auf Dialyse, Osmose, Diffusion, Absorption u. Adsorption beruht. „Chromleder“ ist danach Hautfaser, auf welcher eine Schicht von basischem Cr-Salz oder von Cr_2O_3 niedergeschlagen ist, wodurch die Einw. kochenden W. oder anderer hydrolysierender Mittel aufgehoben wird. Beim Trocknen chromierten Hauptpulvers schrumpft diese Schicht mit zusammen und bildet schließlich eine dichte, alles überziehende Hülle, die infolge ihrer Unlöslichkeit in W. die Hautfaser am Schwellen, an der Aufnahme von W. beim Wiedereinweichen hindert und somit zur Ursache für die mehr oder minder große Abnahme der Absorptionskraft des Hauptpulvers für Gerbstoff wird. Ein Maß hierfür bietet der Wassergehalt gewichteten und abgepreßten Pulvers, der bei gut schwellendem Pulver 70—75%, beträgt.

Unter gewissen Umständen ist auch das „Färben“ nichts weiter als das Überziehen der Faser mit einem gefärbten Kolloid, nämlich dann, wenn diese die Vorgänge der Osmose und Dialyse ermöglicht, wie tierische Faser (Wolle und Seide). Die verschiedenen Arten des Gerbens sind: 1. Mineralische Gerbung. Außer Cr sind alle Metalle, die basische Salze oder schwer oder unl. Hydrate bilden, Gerbmittel, u. diese Eigenschaft nimmt ab mit der zunehmenden Löslichkeit der Hydrate; die l. Hydrate bilden nach PROCTER (Grundsätze der Lederbereitung) Additionsverbindungen mit der Hautfaser. — 2. Vegetabilische Gerbung. Es ist dafür zu sorgen, daß der Vorgang stets ein physikalischer bleibt; zu dem Zwecke müssen

Verluste an Hautsubstanz in löslicher Form vermieden u. die Fll. zu Beginn des Gerbens sauer gehalten werden; dann können Ndd. einer Additionsverb. nicht entstehen u. das sogen. „Totgerben“ des Leders, bezw. auf dieser Stufe noch der Haut, kann nicht eintreten. — 3. Fett- u. Ölgerbung (Sämischleder). Durch mechanische Bearbeitung wird die Hautfaser mit einem feinen Öl- oder Fetthäutchen übersogen, das sie vor einer Hydrolyssation schützt; es genügen hierzu ganz geringe Mengen Fett oder Öl. Durch Behandeln des Leders mit Na_2CO_3 ist dieses Häutchen nicht zu entfernen, wohl aber durch Verwendung von NaOH ; das Leder nimmt darauf wieder die Eigenschaften von Haut an. — 4. Formaldehydgerbung. 2—3 Tropfen Formaldehyd von 40%, geben mit 50—100 g Öl eine schwer trennbare Emulsion; da Häute aller Art merkliche Mengen Fett enthalten, erklärt sich die Verwendung von Formaldehyd zum Gerben leicht; hierdurch soll das in der Haut vorhandene Fett in eine Emulsion übergeführt und gleichmäßig über dieselbe verteilt werden. — 5. Gerben mittels Anilinfarbstoffen nach ZACHARIAS; er führte die Verwendung von S. vor dem Gerben ein, als nächsten Schritt zur Herstellung physikalischer Bedingungen während der Zeit des Verfahrens, und benutzte zu gleicher Zeit die krystallisierenden Alkalisalze verschiedener Farbstoffe, die sich durch Absorption oder Adsorption auf der Haut in kolloidalem Zustande niederschlagen, nachdem die Salze durch die vorher von der Haut aufgenommene S.ersetzt worden sind. (Collegium 1907. 273—76. 27/7. 277—79. 3/8.) RÜHLK.

Patente.

Kl. 12. Nr. 186005 vom 1/10. 1905. [2/7. 1907].

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. *Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diao- und Tetrasoverbindungen durch Zersetzung mit konzentrierter Flußsäure.* Das Verf. zur Darst. aromatischer Fluorverb. aus Diao- und Tetrasoverbb. durch Zers. mit konzentrierter Flußsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Zers. in Ggw. von *Eisenchlorid* ausführt. Die Ausbeute erhöht sich durch einen etwa 5%/ig. Zusatz von *Eisenchlorid* in 10%/ig. Lag. auf etwa 40% des Ausgangsmaterials. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Disfluordiphenyl* aus *Bensidin*.

Kl. 12. Nr. 186214 vom 25/11. 1905. [3/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure.* Es wurde gefunden, daß die für therapeutische Zwecke wichtige *Monojodbehensäure* sich glatt in der Weise erhalten läßt, daß man auf die bisher unbekannte *Monobrombehensäure*, die aus *Erucasäure* durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht, Jodmetalle in Ggw. von Eg. einwirken läßt. An Stelle von Jodnatrium können auch andere Jodmetalle und an Stelle von *Eisessig* andere Lösungs- oder Verdünnungsmittel angewendet werden.

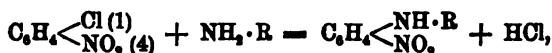
Kl. 12p. Nr. 186456 vom 27/8. 1905. [15/6. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyliminopyrimidinen.* Das Verf. zur Darst. von 2-Alkyliminopyrimidinen besteht darin, daß man Guandinderivate der allgemeinen Formel: $\text{X} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Alkyl}$ [Alkyl oder Aryl])

mit oder ohne Zusatz alkalischer Kondensationsmittel mit Malonylhaloiden, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern oder den Mono- u. Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge kondensiert. Die so erhältlichen *2-Alkyliminopyrimidinderivate* sind ohne Ausnahme dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Einw. hydrolysierender Mittel, z. B. Erhitzen mit SS., in *Barbitursäuren* übergehen. So liefert z. B. das aus *Phenylguanidin* u. *Diäthylcyanessigester* entstehende *2-Phenylimino-4-imino-6-oxy-5-diäthylpyrimidin* bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin u. Ammoniak die bekannte *5-Diäthylbarbitursäure* (2.4.6-Triox-5-diäthylpyrimidin). Genau so verhält sich das entsprechende 2-Methylderivat. Ebenso wie das Phenyl- und *Methylguanidin* reagieren auch deren höhere Homologen; so entsteht z. B. aus *p-Tolylguanidin* und Dipropylcyanessigester das *2-p-Tolylimino-4-imino-6-oxy-5-dipropylpyrimidin* und aus Äthylguanidin und Dimethylmalonylhaloid das *2-Äthylimino-4,6-dioxy-5-dimethylpyrimidin*. Aus *Phenylguanidin* und *Cyanessigester* entsteht *2-Phenylimino-4-imino-6-oxy-5-pyrimidin*, F. 244°; l. in starken SS. u. Alkalien. Aus *Methylguanidin* und *Diäthylcyanessigester* erhält man *2-Methylimino-4-imino-5-diäthyl-6-oxy-5-pyrimidin*. Kleine, glänzende Prismen, schm. bei 265° unter Gasentw.; ll. in SS. u. Ätsalkalien, wl. in k. W. u. A. Aus *Diäthylmalonylchlorid* u. *Phenylguanidin* gewinnt man *2-Phenylimino-5-diäthyl-4,6-dioxy-5-pyrimidin*, feine Nadeln, F. 253°, in A. wl.

Kl. 12q. Nr. 185663 vom 22/4. 1906. [14/5. 1907].

Irma Goldberg, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate*. Nach den Angaben von M. SCHÖFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 903 u. 3281) gelingt es nicht, *p-Nitrochlorbenzol* mit *Anilin* zu kondensieren. Bei der Wiederholung der dort angegebenen Versuche zeigte sich nun, daß eine Kondensation zwischen *p-Nitrochlorbenzol* und *Anilin* nicht eintritt, daß es aber gelingt, die Vereinigung dieser beiden Körper zu bewirken, wenn man der Reaktionsmasse Kupferjodür oder eine Mischung von Kupfer und Jod in kleinen Mengen, sowie salzsäurebindende Mittel, z. B. Kaliumcarbonat, zusetzt. Auf diese Weise gelingt es ganz allgemein, obiges Chlornitroderivat mit aromatischen Verbb., die eine Aminogruppe enthalten, zu kondensieren. Die eintretende Reaktion wird durch die folgende Gleichung:

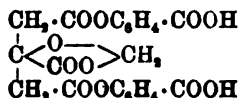


in welcher R ein aromatisches Radikal oder ein Derivat desselben darstellt, veranschaulicht. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von *p-Nitrodiphenylamin* aus *Anilin* u. Chlornitrobenzol, *4,4'-Dinitrodiphenylamin* aus *p-Nitranilin* und dem genannten Chlornitroderivat. Das unter Verwendung von *p-Toluidin* erhältliche *p-Nitro-p'-tolylphenylamin* bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. grünliche Krystalle, F. 138°; ll. in A., Bsl. u. Eg.; swl. in Lg. *4-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure* aus *Anthranilsäure* und *p-Nitrochlorbenzol* erhalten, bildet eine grünlich gefärbte, körnige M., nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 211° schm. Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe auf und ist ll. in A. und Eg., zl. in Ä. und Bal., unl. in Lg.

Kl. 12q. Nr. 185800 vom 23/3. 1906. [25/5. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylsalicylsäure*. Es wurde gefunden, daß man durch Einw. der aus Methylencitronensäure oder ihren Salzen und Fünffachhalogenphosphor er-

hälltlichen *Dihalogenide* der *Methylen-citronensäure* auf *Salicylsäure* oder ihre Salze die bisher unbekannte *Methylen-citrylsalicylsäure* der nebenstehenden Formel erhält.



Bei Anwendung der freien *Salicylsäure* verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man der Reaktionsmasse halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Chinolin, Dimethylanilin etc., zufügt. Die so erhältliche neue S. zeichnet sich durch Geschmackfreiheit und Reizlosigkeit aus. Sie übertrifft in dieser Beziehung selbst die bisher in der Therapie vielfach als Ersatzmittel für *Salicylsäure* angewandte *Acetylsalicylsäure* u. hat sich als ein wertvolles Antirheumaticum erwiesen. Für ihre therapeutische Verwertung ist dabei noch von Bedeutung, daß bei ihrer Spaltung im alkal. Darmsaft gleichzeitig auch der darin enthaltene Formaldehyd zur Abspaltung gelangt. Die *Methylen-citrylsalicylsäure* bildet farblose Krystalle, F. 150—155°; in A., Aceton und Essig-äther ll.; wl. in Ä. und Bzl., fast unl. in W. und PAe. In Sodalg. löst sie sich unter B. des *Natriumsalzes* auf.

Kl. 12a. Nr. 186111 vom 16/1. 1906. [7/6. 1907].

Carl Sorger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure-glycerinester*. Die Darst. von *Salicylsäureglycerinester* (vergl. Pat. 126311 u. 127139; C. 1901. II. 1186. u. 1902. I. 83) gelingt nun, indem man den *Salicylsäuremethyl-* oder *-äthylester* mit *Glycerin* erhitzt. Die Rk. verläuft in der Weise, daß der niedrig-molekulare Alkohol aus dem Ester austritt, bezw. abdestilliert, u. durch den höheren, mehrwertigen, das Glycerin, ersetzt wird. Bei der vorliegenden Rk. geht der Austausch des Methylalkohols beim Erhitzen mit Glycerin leichter vor sich, als der des Äthylalkohols. Fördernd wirkt eine geringe Menge Natronhydrat oder Natriumsalz, wie Carbonat, Acetat, Salicylat, denen katalytische Wrkgg. zukommen; mehr Natron wirkt verseifend. Durch den Natronzusatz wird auch die B. gefärbter Nebenprodd. fast vollständig vermieden. Das Reaktionsprod. kann unmittelbar für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden, oder der *Salicylsäureglycerinester* kann aus demselben durch Eingießen in heißes W. und darauf folgende Extraktion der wss. Lsg. mit Ä. abgeschieden werden. Aus Ä. umkrystallisiert, bildet er feine, weiße Nadeln, deren Eigenschaften mit denen des bekannten *Monosalicylsäureglycerinesters* übereinstimmen.

Kl. 12a. Nr. 186263 vom 3/1. 1906. [11/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184269 vom 1/11. 1903; vgl. C. 1907. II. 367.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsprodukts aus Formaldehyd und Holsteer*. Durch Pat. 184269 ist ein Verf. zur Darst. eines Kondensationsprod. aus *Formaldehyd* u. *Holsteer* geschützt, welches darin besteht, daß man *gewöhnlichen* oder *polymeren Formaldehyd* auf *Holsteer* unter Ausschluß von Kondensationsmitteln einwirken läßt. Bei weiterer Durcharbeitung dieses Verf. wurde nun gefunden, daß man das ganze Darstellungsverf. wesentlich abkürzen und dabei unter Umgehung der Ätherbehandlung ein Kondensationsprod. in höherer Ausbeute erhalten kann, wenn man ein inniges Gemenge von *Holsteer* und *polymerem Formaldehyd*, bezw. *Formaldehyd-lsg.* unter vermindertem Druck erhitzt. Das so erhältliche Kondensationsprod. ist im wesentlichen identisch mit dem im Hauptpatent beschriebenen; es zeigt nur eine etwas größere Löslichkeit in Aceton, Chlf. und Alkalien.

Kl. 26a. Nr. 182084 vom 1/5. 1906. [2/4. 1907].

P. von der Forst, Haslinghausen i. W., *Verfahren zur Abscheidung von Cyan. Blausäure, Cyan- und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen*. Das Verf. beruht

auf der Beobachtung, daß die Doppelcyanide des Kupfers besser zur Absorption des Cyans geeignet sind und ein viel reineres Endprod. geben, als die Eisensalze; dasselbe läßt sich entweder in der Weise ausführen, daß man in eine *Erdalkali-* oder *Alkali-hydroxyd-* oder *Ammoniaklösung*, durch welche das von Cyan etc. zu befreiende Gas streicht, tropfenweise die *Lsg.* eines *Kupfersalzes* einfließen läßt, wobei ein Ausfällen von Schwefelkupfer vermieden u. eine vollständige Absorption des Cyans in einer klaren Lsg. erreicht wird, oder wenn man als Waschlfl. das gewöhnliche Gaswasser mit über 3% Ammoniakgehalt benutzt u. in dasselbe am besten um die Öffnungen herum, aus welchen das Gas einströmt, *metallisches, Kupfer* legt. Cyan, Blausäure, Cyan- u. Rhodanverbb. verbinden sich beim Durchstreichen der Waschlfl. mit dem im Gaswasser aufgel. Kupfer u. dem vorhandenen Ammoniak unter B. komplexer Verbb., wie $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{CN})_4$, wobei die mit Cyan gesättigte Waschlfl. nur wenig Schwefelwasserstoff absorbiert und vollständig klar bleibt. Verhältnismäßig geht nur wenig Kupfer in Lsg. Das Cyan gewinnt man aus der Waschlfl. entweder durch Auskrystallisieren, Ausfällen des Cyans nach bekannten Methoden oder durch Dest. mit verd. SS.

Kl. 26a. Nr. 183519 vom 12/3. 1905. [4/5. 1907].

Emil Ott, Zürich, Verfahren und Vorrichtung zum Waschen von Gasen. Zum Waschen von Gasen, insbesondere zum vollständigen Entfernen des Schwefelwasserstoffs aus Leuchtgas wird das Gas nun durch eine Anzahl aneinander sich anschließender kleiner Räume geleitet u. in jedem derselben durch ein wasserstrahlgebläseartig wirkendes enges Rohr zugleich mit der Waschlfl. unter Druck getrieben, aus welchem die zerstäubte Fl. gegen eine der Rohrausmündung nahen, als Sammel- und Ablauffläche dienende Prellfläche geworfen wird. Nicht absorbiertes Gas und Waschlfl. werden von dort getrennt abgeführt; ersteres tritt in den nächsten Waschraum über, wo es mit einer neuen Menge Waschlfl. in gleicher Weise wie vorher in innige Berührung gebracht und gewaschen wird.

Kl. 26a. Nr. 184855 vom 15/12. 1904. [23/5. 1907].

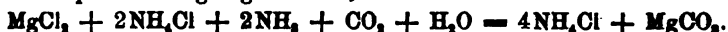
Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft u. Julius Bueb, Dessau, Verfahren, Braunkohlengeneratorgas für die Fortleitung auf weitere Strecken und für Motorenbetrieb geeignet zu machen. Braunkohlengeneratorgas ist für Motorenbetrieb u. für die Fortleitung auf weitere Strecken infolge seines Paraffingehaltes, der ein Verstopfen der Leitungen und Ventile zur Folge hat, ungeeignet; zur Behebung dieses Mangels wird dasselbe nun, nachdem es zweckmäßig vorher auf Lufttemperatur abgekühlt ist, mittels eines Kompressors mit einem Druck von mehreren Atmosphären in einen größeren Sammelbehälter hineingedrückt, aus welchem es am entgegengesetzten Kopfe ununterbrochen in die Verbrauchsleitung expandiert. Hierbei scheiden sich im Druckbehälter Paraffin u. Wasserdampf vollständig aus. Die Reinigung des Behälters vom im Inneren desselben abgesetzten Paraffin geschieht durch Einblasen von Wasserdampf, wobei das Paraffin schmilzt und mit dem Kondenswasser als Fl. abgelassen wird.

Kl. 26a. Nr. 185419 vom 13/12. 1905. [10/6. 1907].

Walther Feld, Hönningen a. Rh., Verfahren, Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen oder anderen Industriegasen mit Magnesiumsalzlösungen auszuwaschen. Das Auswaschen von Kohlensäure und Ammoniak aus Gasen mittels Magnesiumsalzlösungen verdient zwar wegen der leichten Regenerierbarkeit der Waschlfl. vor der Verwendung der Alkali- und Erdalkalisalzlsgg. den Vorzug, doch ergeben

sich durch die Ausscheidung von die Wasch- und Ammoniakabtreibapparate verstopfenden unl. Magnesiumcarbonaten wieder Schwierigkeiten, da bei Anwendung konz. Magnesiumsalzlsgg. die Waschlangen sowohl im Waschapp., als auch im Ammoniakabtreibapp. bei der Regenerierung der Waschfl. zu einem steifen Brei erstarren. Dies wird nun dadurch vermieden, daß den Waschlangen andere *Salze*, am besten *Alkali- oder Ammoniumsalze* zugesetzt werden, wodurch sowohl das Festwerden der M. im Waschapp. verhindert, als auch die Abtreibung des Ammoniaks erleichtert wird. Die Vorgänge bei beiden Prozessen bei Verwendung einer Lsg. von Chlormagnesium mit Beigabe von Chlorammonium als Waschfl. werden durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:

I. Absorptionsvorgang:



II. Abkochung des Ammoniaks:



Hieraus wird ersichtlich, daß zuerst nur Kohlensäure entwickelt wird, welche getrennt aufgefangen werden kann.

Kl. 28a. Nr. 183415 vom 11/5. 1905. [26/4. 1907].

Alexander Kumpfmiller, Hemer, Westf., *Verfahren zur Reinigung von Sulfidablauge*. Zwecks Gewinnung eines *gerbenden* und vor allem *fäulenden Extraktes* für *vorgegerbtes Leder*, bzw. eines *fäulenden Zusatzes zur Farbbrühe* aus Sulfidzellstoffablauge wird diese Ablauge ohne Zusatz eines basischen Salzes durch Erhitzen von der schwefligen Säure befreit, wobei auch das Calciummonosulfid ausfällt, worauf der Rest von gebundenem Kalk durch Zusatz einer ein unl. Kalksalz bildenden organischen S. beseitigt wird. Das Verf. gewährt den Vorteil, daß dabei jeder schädigende Kalkzusatz vermieden wird.

Kl. 28a. Nr. 184449 vom 20/6. 1905. [29/4. 1907].

Arthur Weinschenk, Mainz, *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen*. Das Verf. benutzt als *Gerbstoff* eine offenbar sehr wenig beständige *Verb. aus Formaldehyd* und α - oder β -Naphthol, die entweder vorher durch Zusammenreiben von Formaldehydlsg. mit den genannten Phenolen erzeugt und den zu gerbenden Blößen zugegeben wird oder auf denselben dadurch vorübergehend erzeugt wird, daß sie entweder zunächst mit *Formaldehyd* und dann mit α - oder β -Naphthol oder umgekehrt behandelt werden. Der neue Gerbstoff ist löslicher in W. als die Naphthole; die wss. Lsg. scheidet beim Stehen, Erwärmen, Verdampfen, sowie beim Zusatz von Salzsäure *Methylenindinaphthol*, $\text{CH}_2 = (\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2$, aus. Aus dem damit erzielten Leder lassen sich die hydroxylierten Naphthalinderivate durch konz. Alkalien oder SS. unter mehr oder weniger starker Zers. ganz oder teilweise wieder abspalten.

Kl. 28a. Nr. 185050 vom 8/5. 1906. [29/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184449 vom 20/6. 1905; vgl. vorstehend.)

Arthur Weinschenk, Mainz, *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen*. An Stelle des *Formaldehyds* lassen sich bei dem Verf. des Hauptpat. nun auch andere *Aldehyde der aliphatischen u. der aromatischen Reihe*, wie *Acetaldehyd*, *Resorcyln. Pyrogallolaldehyd* verwenden.

Schluss der Redaktion: den 26. August 1907.

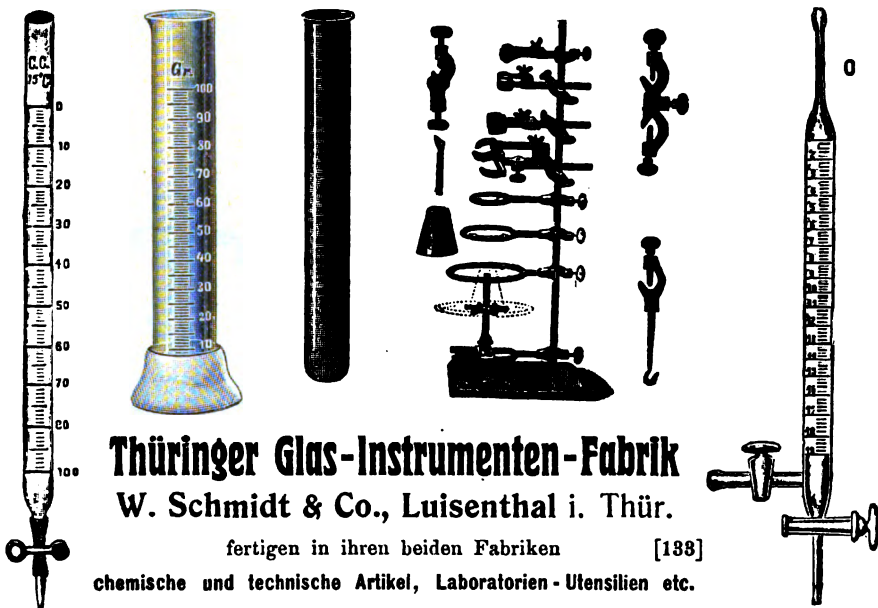
In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 2 Mark.



Gegründet 1903 mit 6 Arbeitern, heutiges Personal über 100.

Eigene Wasserkraftanlage und Gasanstalt. — Eigene Schmelz-, Kühl- und Einbrennöfen

Eigene Holz- u. Metallbearbeitungswerkstätte.

Hartgummifabrikation

für technische und chirurgische Zwecke.

HELIUM

PRIX MODÉRÉS, TOUTES QUANTITÉS

FABRIQUES DE LAIRE

à ISSY (Seine) FRANCE. [203]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer**.

04 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.



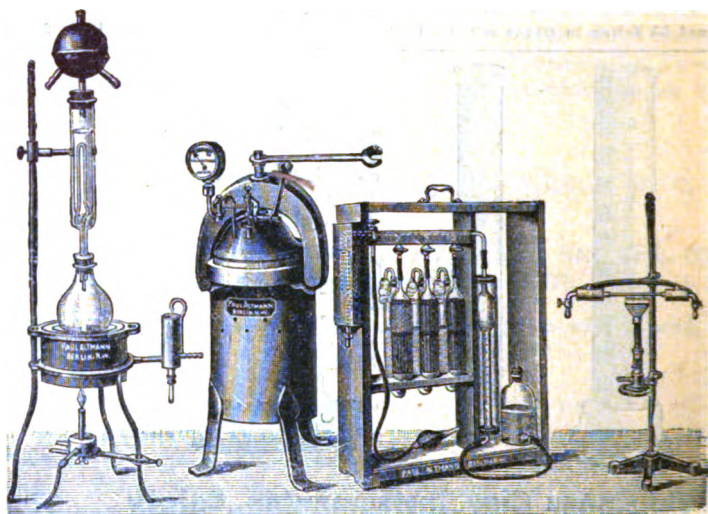
Braunstein bis 95 %.
Flussspat, Witherit
 und andere Bergprodukte in jeder Körnung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
 mahlwerke,
Arnstadt i. Th. [134]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.
Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[150]

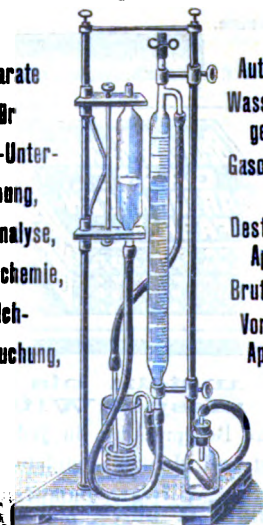
== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! verm. J. F. Luhme & Co., Export!
BERLIN NW., Karlstr. 28 a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer
und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate
für
Boden-Unter-
suchung,
Gas-Analyse,
Elektrochemie,
Milch-
Untersuchung,



Autoklaven.
Wasserstrahl-
gebläse.
Gasolin-Appa-
rate.
Destillations-
Apparate.
Brutschränke.
Vorlesungs-
Apparate.

[145]

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.
Neuheit: Geräte für Massanalyse mit
flacher Skala. D. R. G.-M.

Bestgelegenes

Fabrikgrundstück

auf Wilhelmsburg mit guten Gebäuden
Dampfkessel, Wasser- und Eisenbahnschluß,
sowie mit Konzession zur lohnenden
Herstellung eines chemischen Produkts
preiswert zu verkaufen. Offerten unter
H. 1709 an Emil Poeck, Annoncen-Exp.
Hamburg 11. 216

Gsellius'sche Buchhandlung

Berlin W. 8, Mohrenstr. 52
bietet nachstehende Folgen freibleibend an:
Annalen der Chemie begr. von Liebig. Bd. 1-24
(1830/1905). Suppl. 1/8 u. Regist. z. Bd.
1/328 in 179 gleichmäss. Bänd. geb. 3200.
Chem. Zentralblatt 1880/1905 in 94 Bänden
geb. für 2400 M.
Berichte der Deutschen Chem. Ges. Jahrg. 1880
1882/1892. Geb. statt ca. 400 M. f. 80.
Jahrbuch der Erfindungen u. Fortsch. auf d. Ge-
biete d. Physik u. Chemie etc., hrsgb. v. Hurst
& Gretschel. Jahrg. 1/17 1865/1881 f. 30.
30.

Dr. Landenberger.

Chemiker und Patentanwalt,

[190] BERLIN SW. 61, Gluckstr. 14.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern
und Warenzeichen im In- u. Ausland.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvert. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTBICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Privatdozent Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Miller (W. L.), Manostat 961.
Gassammelröhre und Hahnseicherung 961.
v. Tschermak (A.), Überlaufpipette und
Eippentrichter 961.
Wasserbad 961.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Earl of Berkeley, Anwendung der Van
der Waalschen Gleichung auf Legg. 962.
Bell (J. M.), Zus. von festen Phasen im
System aus vier Komponenten 962.
Bechhold (H.), Kolloidstudien mit der Fil-
trationsmethode 962.
Herzog (B. O.) und Kasarnowski (H.),
Diffusion von Kolloiden 962.
Abel (E.), Theoretische Elektrochemie 962.
Lorenz (R.), Elektrolytische Dissoziation ge-
schmolzener Salze 962.

Anorganische Chemie.

Guttmann (L. F.), Latente Schmelzwärme
des Eisens 963.
Ruff (O.), Fluor und Fluoride 963.

Salvadori (R.), Hydrazinchlorat und -per-
chlorat 964.
Bach (A.), Verhalten der Peroxydase gegen
Hydroxylamin, Hydrazin u. Blausäure 964.
Cameron (F. K.) u. Bell (J. M.), Phosphate
des Mg und Fe 965.
Pfeiffer (P.), Diaquotetramminchromisalz
966.
Bellucci (I.) und Carnevali (F.), Rous-
sinsche Salze 967.
Binet du Jassonneix (A.), MnB u. MnB_2
967.
Coehn (A.), Ammoniumamalgam 967.
Wilkinson (J. A.) und Gillett (H. W.),
Polarisationsspannungen von $AgNO_3$ -Legg.
967.

Organische Chemie.

Ley (H.), Lichtabsorption und chem. Kon-
stitution bei organ. Verbb. 968.
Mc Intosh (D.), Physik. Eigenschaften von
fl. und festem Acetylen 968.
Rosenthaler (L.), Temperaturerhöhung einer
Chloroform-Äthermischung 969.

Tarbouriech (J.) und Hardy (J.), Phytosterin aus *Echinophora spinosa* 969.
 Kerp (W.) u. Baur (E.), Gebundene schwefelige Säuren 970. 971. — Elektrolyt. Dissoziationskonstante der schwefl. Säure 971.
 Ciamfeian (G.) u. Silber (P.), Hydrolyse der Ketone durch Licht 972.
 Mc Kenzie (A.) u. Wren (H.), Asymmetr. Synthese der opt.-akt. Weinsäuren 972.
 Leuchs (H.) u. Manasse (W.), Isomerie der Carbothoxylglycylglycinester 973.
 van Ekenstein (W. A.) und Blankema (J. J.), Minusrotation der Mannose 975.
 Zimmermann (D. M. R.), Celluloseperoxyd 975.
 Walden (P.), Darst. aliphät. Sulfoeyanide, Cyanide und Nitrokörper 975.
 Ciusa (R.) u. Agostinelli (C.), Additionsprod. der Derivate des Trinitrobenzols mit N-haltigen aromatischen Substanzen 976.
 Nover (W.), Anilinschwarz 976.
 Chwala (A.), Bk. des Phenylcarbylamins 976.
 Tassilly (E.) u. Leroide (J.), Jodoguaiaol 976.
 Ortoleva (G.), Einwirkung von J auf Benzalphenylhydrazon 977.
 Betti (M.), Spontane Oxydation bei Ggw. von Hydramiden 977.
 Oechsner de Coninck (W.), Natrium-salloylat 977.
 Bischoff (C. A.), Nitrophenoxymalonsäure-ester 977. — Bisnitrophenoxymalonsäure-ester und unerwartete Isomeriefälle; Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäure-ester 979.
 Wallach (O.), O-haltige Derivate des Sylvestrens 982.
 Wallach (O.) u. Blumann (A.), Nopinon 982.
 Wallach (O.), Synthese höherer Homologer des Terpins und höherer homologer Terpene 984.
 Kebler (L. F.), Synthetischer Campher 984.
 v. Baeyer (A.), Diehl und v. Benthaim, Abkömmlinge des Triphenylcarbinols 984.
 Lees (N.) u. Thorpe (J. F.), Derivate von 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin 989.
 Betti (M.), Chem. Konstitution u. Rotationsvermögen 992.
 Veley (V. H.), Affinitätskonstanten d. Aminosulfosäuren 993.
 Pyman (F. L.), Calmatambin 993.
 Carrasco (O.) u. Padoa (M.), Darst. von N-Methylindol 994.
 Senier (A.) u. Austin (P. C.), Kondensation von Aldehyden mit Gemischen von α -Naphthol und α -Naphthylamin. Synthese von 7-Aryl- $[\alpha, \alpha$ -N-CH- β, β]-dinaphthaeridinen 994. — Synthese von Phenonaphthaeridinen: Trimethylphenonaphthaeridine 995.

Physiologische Chemie.

Spica (M.), Analysen von Trauben der Ätnagegend; Vork. von Nitraten und Reduktion in den Mosten 996. — Reduktion der in Mosten enthaltenen Nitrate 996.

Tschirch (A.) u. Rosenberg, Pektin und Protopektin 996.
 Fernbach (A.) u. Wolff (J.), Diastatische Verflüssigung des Stärkemehls 997.
 Borghesani (G.), Pentosane von *Sola bipida* 997.
 Hooper (D.), Harzgemmi des Mangobaums 997.
 Gerber (C.), Lab der Rubiaceen 998.
 Bertrand (G.), Einfluß der Säuren auf die Wirkung der Laccase 998.
 Perrot (E.) u. Goris (A.), Teeblüte 998.
 Burlingham (G. S.), Einfluß von MgSO₄ auf das Wachstum von Keimlingen 999.
 Salomone (G.), Mn und die Entwicklung der Pflanzen 999.
 Carles (P.), Fluor in den Schalen der nicht-marinen Mollusken 1000.
 Führer (H.), Hämolytische Kraft der Alkohole 1000.
 Vandevelde (A. J. J.), Quantitative Ermittlungen durch Hämolyse 1000.
 Dautwitz (F.) u. Landsteiner (K.), Beziehungen der Lipide zur Serumhämolyse 1000.
 van Ekenstein (W. A.) u. Blankema (J. J.), Zucker aus Froscheiern 1001.
 Maignon (F.), Gehalt der Muskeln an Glykogen 1001.
 Guillaumin (A.), Milchiger, Nucleoalbuminoid enthaltender Urin 1001.
 Pollak (L.), Abspaltung von Aceton aus acetoessigsauren Salzen durch Organansätze und Eiweißkörper 1001.
 Matter (O.), Färbung des Harnes bei Lysolvergiftung 1002.
 Porcher (Ch.) u. Hervieux (Ch.), Harnfärbung als Folge der Eingabe von Indolcarbonsäure 1002.
 d'Errico (G.), Physiko-chem. Verhältnisse und die Harnsekretion bei Hühnern 1002.
 Bang (I.), Ljungdahl (M.) u. Bohm (V.), Glykogenumsatz in der Kaninchenleber 1002.
 Gioffredi (C.), Zerstörung des Adrenalins im Organismus 1003.
 Falta (W.), Grote (F.) u. Staehelin (R.), Stoffwechsel und Energieverbrauch an pankreaslosen Hunden 1003.
 Zeri (A.), Pilocarpin 1003.
 Hébert (A.), Relative Giftigkeit der Cr-, Al- und Mg-Salze; Vergleich mit der entsprechenden Eigenschaft der seltenen Erden 1003.
 Chevalier (J.) u. Goris (A.), Pharmakodynamische Wirkung des Colatins 1003.
 Sartory (A.), Wirkung anorgan. und organ. Substanzen auf die Fische 1003.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Henneberg (W.), Weissiggärung 1004.
 Rothenbach (F.) u. Hoffmann (W.), Alkoholoxydase 1004.
 Kayser (E.) u. Marchand (H.), Einfluß der Mn-Salze auf die alkoholischen Hefen 1004.
 Ringeling (H. G.), Absterbetemperatur der Colibakterien 1005.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Gardner (H. C. T.), Antiseptische und desinfizierende Mittel 1005.
Schnegg (H.), Montanin 1005.
Maureau (E.), *Coccus anomalous* und die Blausucht der Champagnerweine 1006.
Girard (Ch.) u. Truchon, Dest. des Weines im luftleeren Raume 1006.
Gore (H. C.), Apfelsaft 1006.

Medizinische Chemie.

- Vernon (H. M.), Löslichkeit v. Luft in Fetten und Taucherkrankheit 1006.
Babès (V.), Behandlung der Pellagra mit Atoxyl 1007.
Raer (J.) u. Blum (L.), Einw. ehem. Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose 1007.
Marum (A.), Beziehungen zwischen dem Glykogengehalt der Organe und der Acidose beim Phlorisindibabetes 1007.
Dreyfus (W.), Flüssige Seife 1007.
Desessuelle (E.), Natriumnitrit gegen die bei Tabes auftretenden Schmerzen 1007.

Pharmazeutische Chemie.

- Van den Driessen-Mareeuw (W. P. H.), Hautpulver Polmo 1008.
Fournau (E.), Atoxyl 1008.
Seidell (A.), Löslichkeit von Acetanilid, Phenacetin, Kaffein und Salol in Lösungsmitteln 1008. — Best. von Acetanilid in Neuralgemitteln 1009.
Madsen (H. P.), Haltbare Apomorphinlagg. 1010.

Agrikulturchemie.

- Cameron (F. K.), Bell (J. M.) u. Robinson (W. O.), Löslichkeit gewisser in alkal. Böden vorhandener Salze 1010.
de Grazia (S.), Ausnützung der Rohphosphate bei der Gründüngung 1011.
Schneidewind (W.), Meyer (D.), Münter (F.), Huflage (F.) und Gröbler (W.), Versuchswirtschaft Lauchstädt 1011.

Mineralogische und geologische Chemie.

- Hillebrand (W. F.), Vanadiumsulfid Patronit 1012.
Frank (A.), Jod in den Kaliumsalzlagern 1013.
Stutzer (A.) u. Reich (A.), Analyse des W. aus dem Toten Meere 1013.
Passerini (N.), Aschen und Steinchen von dem Vesuviusbruch 1013.

Analytische Chemie.

- Kühnlenz (F. A.), App. zur Sulfidachswefelbestimmung 1013.
Carrasco (O.), App. zum Nachweis des Zuckers in Abwässern 1014.
Koch (A. A.), Best. von Fluor 1014.
Hale (F. E.), Best. des Albuminoidstickstoffs in mit Permanganat verunreinigten Destillaten 1014.

Sanger (Ch. R.) und Gibson (J. A.), Best. kleiner Mengen Sb nach Berzelius-Marsh 1014.

Pajetta (R.), Best. des K 1015.

Hale (F. E.), Best. von Ca in W. 1016.
Pr., Best. von Kalk und Magnesia im Trinkwasser. Vorbereitung von W. zu gewerblichen Zwecken 1016.

Weston (R. S.), Best. von Mn in W. 1017.
Chapin (W. H.), Qualit. Trennung von Ni u. Co mit Nitroso- β -naphthol 1017.

Coffetti (G.) und Maderna (G.), Best. der Bestandteile v. Nitrierungsgemischen 1018.
Wagner (B.) und Schultze (F.), Best. von A. mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer 1018.

Self (P. A. W.), Chloralhydrat 1019.

Schwalbe (C. G.), Best. von Amino- und Hydroxylverb. der Benzol- u. Naphthalinreihe 1019.

Scheringa (K.), Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure 1020.

Dean (A. L.) und Tower (G. E.), Best. von Cellulose in Hölzern nach der Chlorierungsmethode 1020.

Repiton (F.), Best. der Glucose nach Causse-Bonnans 1021.

Sjollema (B.) und de Kruijff (H. W.), Stärkemehlbest. in Kartoffeln 1021.

Bloemendal (W. H.), Fettbest. in Copra 1021.

Patrick (G. E.), Schnelle Best. von W. in Butter. Aluminiumbecher-Methode 1021.

Lane (N. J.), Best. von Castoröl in Gemischen und Seifen 1022.

Bergsten (C.), Best. der Rohmalzose im Bier 1022.

Frank-Kamenetaky (A.), Eintauchrefraktometer im Brennereibetriebe 1022.

Reichard (C.), Rkk. von Skopolamin, besw. Hyoscin 1022.

Gunn (A.) und Harrison (E. F.), Rk. des Adrenalins 1023.

Greshoff (M.), Ecgoninbest. in der javanisch. Coca 1023.

Florence (A.), Erkennung sichtbarer oder unsichtbarer Blutflecken 1024.

Technische Chemie.

Kohn (S.), Beaufsichtigung von Absorptionstürmen 1024.

Hajek (R.), Ausscheidung der Mn-Verb. aus Tiefbrunnenwasser 1023.

Fanto (R.), Verkothen und Destillieren schäumender Fl. 1024.

Petersen (H.), Kammerv Verfahren in der Schwefelsäurefabrikation 1025.

Schreib (H.), Ammoniakso daindustrie 1025.

Rohland (P.), B. v. Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniakso dafabrik 1025.

Henrich (F.) und Roters (P.), Analysen römischer Gläser und Bronzen 1025.

Schultze (E. H.), Kunstdüngerindustrie 1026.

Sherwood (L. T.) und Alleman (G.), Anwendung von Sn als Kathode zur Fällung von Zn, Cu, Ag, Cd und Ni 1026.

Kassner (G.), Zuckerabscheidung mit Gips 1026.
 de Cew (J. A.), Ätznatronverfahren in der Erzeugung des Holzzellstoffs 1027.
 Wesson (D.), Seifenlauge v. der Raffination des Baumwollsaamenöles 1027.
 Hinckley (J. F.), Gewinnung von Glycerin aus Seifenlängen 1028.
 Pelet (L.) u. Grand (L.), Fixierung einiger Farbstoffe durch mineralische Substanzen 1028.
 Tollens (B.), Pentosen und Pentosane und ihre Beziehungen zur Papierindustrie 1028.
 Van den Driessen-Mareeuw (W. P. H.), Bildhauerton 1028.
 Short (A.), Verkokung von Durham-Kokkohle und die Verteilung von N u. S 1028.
 Jones (H. O.) u. Wootton (H. A.), Petroleum von Borneo 1029.
 Bertelsmann (W.), Heizung u. Beleuchtung 1029.
 Limmer (F.), Linoleum 1029.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Methylendinitronensäuredihalogeniden 1030*.
 Hoering (P.) u. Baum (F.), Darst. von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren 1030*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. v. Monobromfettsäuren 1030*.
 Reissert (A.), Darst. von o-Nitrobenzaldehyd 1031*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Cöroxonium- und Cöthioniumverbb. 1031*.
 Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. einer 3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidasoldisulfosäure 1032*.
 Knoll & Co., Darst. von Alkylarcein- oder -homonarcein-Additionsprodd. und deren Alkylestern 1032*. — Darst. v. Aponarcein 1033*.
 Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Auflösung v. Cellulose in Kupferoxydammoniak 1033*.
 Todtenhaupt (F.), Darst. künstlicher Seide und künstlicher Haare aus Casein 1034*.
 Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Überführung ammoniakal. Kupferoxydcelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form 1034*.
 Vereinigte Kunstseide-Fabriken, Darst. reifer Viscoselösungen 1034*.
 Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Wiedergewinnung von Kupferoxyd bei der Darst. von künstlichen Gespinnstfasern 1034*.
 Vereinigte Kunstseide-Fabriken, Darst. von künstlichem Hanfbast 1035*.
 Schiefner (Th. E.), Aufschließen der Jute-faser 1035*.

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Darst. künstlicher, glänzender Fäden 1035*.
 Lecoœur (A.), Darst. v. Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung künstlicher Seide bestimmt ist 1035*.
 Feldtmann (F.), Hohlstößel 1036*.
 Kersten (W. E.), Tropfenheber 1036*.
 Sarason (L.), Darst. klarer, fl. oder starrer, homogener Substanzen aus Campheröl 1036*.
 Gruschwitz (W.), Imprägnieren v. Stoffen und Geweben mit Kondensationsprodd. aus Gerbsäure und Formaldehyd 1036*.
 Sarason (L.), Entwicklung von Osa Desinfektions-, Bleich- und Heilswirken 1036*.
 Hofmeier (J.), Darst. hornartiger plastischer Massen aus Keratinsubstanzen, wie Horn, Haaren u. dgl. 1036*.
 Gérard (G.), Garbin (E.) u. Gérard (C.), Verarbeitung von Celluloidabfällen und anderen Nitrocellulose enthaltenden Stoffen 1037*.
 Cathelineau (H.) u. Fleury (A.), Darst. eines plastischen Produktes 1037*.
 Basler (J.) & Cie., Darst. v. celluloidartigen Massen 1037*.
 Horn (P.), Darst. einer Masse aus gepulvertem Magnesiumsilicat 1037*.
 Gathy (J.), Gewinnung von reinem Ca und Pb 1038*.
 Hannoverische Industrie-Gesellschaft, Lagermetall mit Zinn und Wolframmetall 1038*.
 Jacobsen (A.), Darst. einer Kupferlegierung nach Maßgabe der Atomgewichte der zu legierenden Metalle 1038*.
 Société electrometallurgique française, Darst. einer schwefelfreien, siliacium- und kohlenstoffarmen Nickelschmelze 1038*.
 Tossizza (C. J.), Elektrolyse von Zinklauge 1039*.
 Blackmore (H. S.) u. Byrnes (E. A.), Elektrolytische Gewinnung v. Leichtmetalllegierungen oder -amalgamen, bezw. Leichtmetallhydraten oder -oxyden 1039*.
 Stansfield (A.) u. Reynolds (L. B.), Verfahren u. Ofen zum Verhütten v. bleichen Zinkernen, bezw. sinkischen Bleierzen durch Reduktion mit Kohle 1039*.
 Luckow (C.), Elektrolytische Gewinnung von Ag und Sn aus Erzen etc. 1039*.
 Decker manufacturing company, Elektrolytische Abscheidung von Zn, Mg und anderen Metallen 1040*.
 Perreux-Lloyd (M.), Elektrolytische Gewinnung von Metallen besonders von Cu 1040*.
 Betts (A. G.), Darst. von reinem Al durch schmelzflüssige elektrolytische Raffination 1040*.
 Schultze (G. A.) u. Koepsel (A.), Best. von Temperaturen durch Thermoelemente 1040*.
 Senglaub (F.), Thermometer mit Beleuchtungsvorrichtung 1040*.

Heraeus (W. C.), Elektrisches Widerstandsthermometer aus Platindraht 1041*.
 von Bolton (W.), Kochkolben 1041*.
 Deimler (K.), Destillationsaufsatz 1041*.
 Buschmann (K.), Wägegöläschen für Fll. 1041*.
 Ströhlein & Co., Best. des Kohlensäuregehaltes in Gasgemischen 1041*.
 Arndt (M.), Angenäherte Best. einer Gasart in einem Gasgemisch 1042*.
 Wellié (F.), Festbinden einer eingeschliffenen Pipette auf der Flasche 1042*.
 Classen (A.), Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen 1042*.
 Hille & Müller, Überziehen von Metallen mit Nickel-Kupferlegierungen 1042*.
 The sherardizing syndicate limited,

Niederschlagen von Sb auf Fe oder anderen Metallen 1043*.
 Albert (E.), Ästen von Metall 1043*.
 Ahrens (O.), Konservieren von rohem Fleisch 1043*.
 Hatmaker (J. R.), Darst. emulgierbarer Trockenmilch 1043*.
 Felix (S.), Darst. eines Malzmilchpräparats 1043*.
 Siehler (A.), Trennung des Fetts vom Eiweiß bei der Best. des Fettgehalts von Milch etc. 1043*.
 — Volumetrisches Verfahren zur Fettbest. von Rahm 1044*.
 Riquet & Co., Darst. eiweißreicher, geschmacklich nicht veränd. Schokolade 1044*.
 Bernstein (A.), Darst. von Margarine 1044*.
 Todtenhaupt (F.), Gewinnung von Casein und Milchezucker aus der Milch 1044*.

Namenregister.

- | | | | |
|--|--|--------------------------------------|-------------------------|
| Abel, E. 962. | Burlingham, G. S. 999. | Frank, A. 1013. | Hoffmann, W. 1004. |
| Agostinelli, C. 976. | Buschmann, K. 1041. | Frauk-Kamenetsky, A. 1022. | Hofmeier, J. 1036. |
| Ahrens, O. 1043. | Byrnes, E. A. 1039. | Fühner, H. 1000. | Hooper, D. 997. |
| Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation 1032. | Cameron, F. K. 965. 1010. | Garbin, E. 1037. | Horn, P. 1037. |
| Albert, E. 1043. | Carles, P. 1000. | Gardner, H. C. T. 1005. | Huflage, F. 1011. |
| Alleman, G. 1026*. | Carnevali, F. 967. | Gathy, J. 1038. | Jacobsen, A. 1038. |
| Arndt, M. 1042. | Carrasco, O. 994. 1014. | Gerard, C. 1037. | Jones, H. O. 1029. |
| Austin, P. C. 994. 995. | Cathelineau, H. 1037. | Gérard, G. 1037. | Kasarnowski, 962. |
| Babès, V. 1007. | de Cew, J. A. 1027. | Gerber, C. 998. | Kassner, G. 1026. |
| Bach, A. 964. | Chapin, W. H. 1017. | Gibson, J. A. 1014. | Kayser, E. 1004. |
| Baer, J. 1007. | Chevalier, J. 1003. | Gillet, H. W. 967. | Kebler, L. F. 984. |
| v. Baeyer, A. 984. | Chwala, A. 976. | Gioffredi, C. 1003. | Kerp, W. 970. 971. |
| Bang, I. 1002. | Ciamician, G. 972. | Girard, Ch. 1006. | Kersten, W. E. 1046. |
| Basler, J. & Cie. 1037. | Clusa, R. 976. | Gore, H. C. 1006. | Knoll & Co. 1032. 1033. |
| Baum, F. 1031. | Classen, A. 1042. | Goris, A. 998. 1003. | Koch, A. A. 1014. |
| Baur, E. 970. 971. | Coehn, A. 937. | Grand, L. 1028. | Koepsel, A. 1040. |
| Bechhold, A. 962. | Coffetti, G. 1018. | de Grazia, S. 1011. | Kohn, S. 1024. |
| Bell, J. M. 962. 965. 1019. | Dautwitz, F. 1000. | Greshoff, M. 1023. | de Kruiff, H. W. 1021. |
| Bellucci, I. 967. | Dean, A. L. 1020. | Gröbler, W. 1011. | Kühnlenz, F. A. 1013. |
| v. Bentheim 987. 989. | Decker manufacturing company 1040. | Grote, F. 1003. | Landsteiner, K. 1000. |
| Bergsten, C. 1022. | Deimler, K. 1041. | Gruschwitz, W. 1036. | Lane, N. J. 1022. |
| Bernstein, A. 1044. | Desesquille, E. 1007. | Guillaumin, A. 1001. | Lecoour, A. 1035. |
| Bertelsmann, W. 1029. | Diehl 987. 988. | Gunn, A. 1023. | Lees, N. 999. |
| Bertrand, G. 998. | Dreyfus, W. 1007. | Guttmann, L. F. 963. | Leroide, J. 976. |
| Betti, M. 977. 992. | Earl of Berkeley 962. | Hajek, R. 1024. | Leuchs, H. 973. |
| Betts, A. G. 1040. | van Ekenstein, A. W. 975. 1001. | Hale, F. E. 1014. 1016. | Ley, H. 968. |
| Binet du Jassonneix, A. 967. | d'Errico, G. 1002. | Hannov. Industrie-Gesellschaft 1038. | Limmer, F. 1029. |
| Bischoff, C. A. 977. 979. | Falta, W. 1003. | Hardy, J. 969. | Ljungdahl, M. 1002. |
| Blackmore, H. S. 1039. | Fanto, R. 1024. | Harrison, E. F. 1023. | Lorenz, R. 962. |
| Blankama, J. J. 975. 1001. | Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1030. 1031. | Hatmaker, J. R. 1043. | Luckow, C. 1039. |
| Bloemendal, W. H. 1021. | Feldtmann, F. 1036. | Hébert, A. 1003. | Mc Intosh, D. 968. |
| Blum, L. 1007. | Felix, S. 1043. | Henneberg, W. 1004. | Mo Kenzie, A. 972. |
| Blumann, A. 982. | Fernbach, A. 997. | Henrich, F. 1025. | Maderna, G. 1018. |
| Bohm, V. 1002. | Fleury, A. 1037. | Heraeus, W. C. 1041. | Madsen, H. P. 1010. |
| von Bolton, W. 1041. | Florence, A. 1024. | Hervieux, Ch. 1002. | Maignon, F. 1001. |
| Borghesani, G. 997. | Fourneau, E. 1008. | Herzog, B. O. 962. | Manasse, W. 973. |
| | | Hillebrand, W. F. 1012. | Manceau, E. 1006. |
| | | Hille & Müller 1042. | Marchand, H. 1004. |
| | | Hinckley, J. F. 1028. | Marum, A. 1007. |
| | | Hoering, P. 1030. | Matter, O. 1002. |
| | | | Meyer, D. 1011. |
| | | | Miller, W. L. 961. |

- Münter, F. 1011.
 Nover, W. 976.
 Oechaner de Coninck, W. 977.
 Ortoleva, G. 977.
 Padoa, M. 994.
 Pajetta, R. 1015.
 Passerini, N. 1018.
 Patrick, G. E. 1021.
 Pelet, L. 1028.
 Perreur-Lloyd, M. 1040.
 Perrot, E. 998.
 Petersen, H. 1025.
 Pfeiffer, P. 986.
 Pollak, L. 1001.
 Porcher, Ch. 1002.
 Pr. 1016.
 Pyman, F. L. 993.
 Reich, A. 1013.
 Reichard, C. 1022.
 Reissert, A. 1031.
 Repiton, F. 1021.
 Reynolds, L. B. 1039.
 Ringeling, H. G. 1005.
 Riquet & Co. 1044.
 Robinson, W. O. 1010.
 Rohland, P. 1025.
 Rosenberg 996.
 Rosenthaler, L. 969.
 Roters, P. 1025.
 Rothenbach, F. 1004.
 Ruff, O. 963.
 Salomone, G. 999.
 Salvadori, R. 964.
 Sanger, Ch. R. 1015.
 Sarason, L. 1036.
 Sartory, A. 1003.
 Scheringa, K. 1020.
 Schiefner, Th. E. 1035.
 Schönegg, H. 1005.
 Schneidewind, W. 1011.
 Schreib, H. 1025.
 Schultze, E. H. 1026.
 Schultze, F. 1018.
 Schultze, G. A. 1040.
 Schwalbe, C. G. 1019.
 Seidell, A. 1008. 1009.
 Self, P. A. W. 1019.
 Senglaub, F. 1040.
 Senier, A. 994. 995.
 Sherwood, L. T. 1026.
 Short, A. 1028.
 Sichler, A. 1043. 1044.
 Silber, P. 972.
 Sjollem, B. 1021.
 Société électrometallurgique française 1038.
 Société générale de la soie artificielle Link-meyer, société anonyme 1033. 1034. 1035.
 Spica, M. 996.
 Staehelin, R. 1003.
 Stansfeld, A. 1039.
 Ströhllein & Co. 1041.
 Stutzer, A. 1018.
 Tarbouriech, J. 969.
 Tassilly, F. 976.
 The sheardising syndicate limited 1043.
 Thorpe, J. F. 989.
 Todtenhaupt, F. 1034. 1044.
 Tollens, B. 1028.
 Tomassia, C. J. 1039.
 Tower, G. L. 1020.
 Truchon 1006.
 v. Tschermak, A. 961.
 Tschirch, A. 996.
 Van den Driessen Marcu, W. P. H. 1008. 1028.
 Vandeveld, A. J. J. 1000.
 Veley, V. H. 993.
 Verein Kunststoffe-Fabriken 1084. 1035.
 Vernon, H. M. 1006.
 Wagner, R. 1018.
 Walden, P. 975.
 Wallach, O. 982. 984.
 Wellie, F. 1042.
 Wesson, D. 1027.
 Weston, R. S. 1017.
 Wilkinson, J. A. 967.
 Wolff, J. 997.
 Wootton, H. A. 1029.
 Wren, H. 972.
 Zeri, A. 1003.
 Zimmermann, D. M. R. 975.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

5. September 1907.

- 8m. B. 45540. Indigweißalkalipräparate, Verfahren zur Darstellung von festen haltbaren —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/2. 1907.
 8n. C. 14402. Schwefelfarbstoffpräparate, Verfahren zur Herstellung neuer, besonders zum Druck geeigneter —. Chemische Fabriken vorm. Weller-ter Meer, Uerdingen a. Rh. 26/2. 1908.
 12h. F. 22161. Bleisuperoxydane für elektrolytische Zwecke; Zus. z. Anm. F. 20870. Dr. Paul Ferchland, Berlin. 24/8. 1906.
 12i. C. 15035. Salpetersäure, Verfahren zur Herstellung von — aus Ammoniak und Luft mittels einer Platinkontaktmasse. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 22/10. 1906.
 12i. W. 26588. Sauerstoff, Verfahren zur getrennten Gewinnung von — und Stickstoff aus der atmosphärischen Luft. Georg Wellinböck, Wels, Österr. 22/10. 1906.
 12p. A. 11454. Phenylinaphtimidazol, Verfahren zur Herstellung von Aminoxyderivaten des —. A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 2/11. 1904.
 12q. U. 9562. p-Aminodiphenylamin, Verfahren zur Herstellung von — und Derivaten desselben. Dr. Fritz Ullmann, Berlin. 8/9. 1906.

Klasse:

30h. C. 18786 u. C. 18786. Heilmittel, Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und gegen Infektionskrankheiten. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 13/7. 1905.

9. September 1907.

- 8m. F. 21590. Thioindigotrioxopreparate, Verfahren zur Herstellung von für die Garung geeigneten —; Zus. z. Anm. F. 19536. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 3/4. 1906.
 12p. F. 22394. Indigoreihe, Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 12/10. 1906.
 12q. U. 2907. p-Nitrodiphenylamin, Verfahren zur Herstellung von — und Derivaten desselben. Dr. Fritz Ullmann, Berlin. 16/7. 1906.
 22a. S. 23505. Azofarbstoffe, Verfahren zur Herstellung von —, die den Rest eines in Patent vorkommenden Fettsäure enthalten; Zus. z. Pat. 188909. Dr. N. Salsberger, Berlin. 13/10. 1906.
 48a. R. 2496. Entfettung, Verfahren zur elektrolytischen — von Metallgegenständen unter Verwendung einer Alkaliboratlösung. Dr. Bernhard Redlich, Rixdorf b. Berlin. 5/4. 1907.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann.

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis $\mathcal{A}$ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Avdittätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis $\mathcal{A}$ 0.60.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 12.

18. September.

Apparate.

W. Lash Miller, Ein Manostat. Vf. beschreibt einen Manostaten, der aus zwei eisernen Zylindern von ca. 1 m Länge besteht, die untereinander und mit dem unter konstantem Druck zu haltenden Gefäß und der Luftpumpe verbunden waren. Die Zylinder waren durch den elektrischen mit Hilfe eines Solenoids betätigten Zapfen verbunden, das Solenoid wurde durch ein Relais vom Manometer beeinflusst. Die Zylinder standen noch durch einen Nebenweg, der von Hand geöffnet werden konnte, in Verbindung, und der zur Einstellung diente. Der App. wurde für 1000–50 mm Druck gebraucht und ist im Original ausführlicher beschrieben. (Journ. of Physical Chem. 11. 392–93. Mai. [April.] Toronto. Univ.)

MEUSSER.

Neue Gassammelröhre und Hahnsicherung. Ein Doppelhahn (Fig. 28) verschließt die Röhre derart, daß Ein- und Ausgang durch einen Griff bedient werden können. Ein Gummiring hält den Hahnstopfen im Konus fest und verhindert ein Lüften desselben beim Transport. Verbindet man die beiden Hahnansätze durch einen Schlauch, so kann auch beim unbeabsichtigten Öffnen des Hahnes eine Mischung des Gases mit der äußeren Luft nicht eintreten. Ein Festsetzen des Hahnstopfens ist ausgeschlossen, auch fällt das häufige Nachfetten der Hähne fort. DRGM. Zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Stahl u. Eisen 27. 1167. 7/8.)

BLOCH.

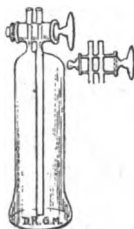


Fig. 28.



Fig. 29.

Armin v. Tschermak, Überlaufpipette und Rippentrichter. Zur Abmessung gleicher Mengen derselben Fl. empfiehlt Vf.

eine *Überlaufpipette* (s. Fig. 29). Die Fl., die beim Vollsaugen durch den oberen Hahn in den Mantel übergeflossen ist, wird aus dem unteren abgelassen, nachdem vorher durch Öffnen des oberen Hahnes die abzumessende Fl. abgelassen ist.

Ein leicht zu reinigender *Rippentrichter* mit drei an der Außenseite befindlichen, flachen, platten, vorspringenden Rippen, der so, ohne das Entweichen der Luft zu hindern, im Flaschenhals festsetzt, erspart Filtergestelle. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 38. 12/8. Wien. Tierärztl. Hochsch.)

BUSCH.

Elektrisch geheiztes Wasserbad für Laboratoriumswecke. Dieses ist zum direkten Anschluß an 110 oder 220 Volt Gleich- oder Wechselstrom eingerichtet und ermöglicht, auf Temperaturen zwischen 28 und 110° einzustellen. Der auf dem App. befindliche Flüssigkeitsbehälter ist eins der gebräuchlichen elektrischen

Kochgefäße und leicht abnehmbar; für einen Untersatz lassen sich verschiedene solcher Behälter verwenden. Der App. kann längere Zeit ausgeschaltet sein, ohne daß die Temperatur der Fl. zurückgeht. Zu beziehen von **GEBRÜDER FISCHER**, Dresden-N., Markgrafenstraße 3. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 431—32. 15/8.)
BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Earl of Berkeley, Über die Anwendung der Van der Waalschen Gleichung auf Lösungen. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 359—66. 6/8. — C. 1907. I. 1718.)
HAHN.

James M. Bell, Zusammensetzung von festen Phasen im System aus vier Komponenten. Die Methode, welche Vf. zur Ermittlung der Zus. der festen Phasen vorschlägt, lehnt sich an die von **SCHREINEMAKERS** und **BANCROFT** angegebenen an, die durch graphische Ableitung aus der Analyse der Lsg. und der festen Phase + Lsg. die Zus. der festen Phase finden. Nach dem Vf. ermittelt man bei einem System von vier Komponenten die Anwesenheit einer jeden im Bodenkörper und in der Lsg. und trägt in ein erstes Dreiecksdiagramm als Entfernungen von den Seiten die Prozentgehalte von A, von B und der Summe von C und D in der festen Phase. Der Schnittpunkt zweier Linien gibt den Prozentgehalt von A und B und der Summe von C und D in der festen Phase. Dieselben Resultate werden in ein anderes Dreiecksdiagramm in der Weise eingetragen, daß die Koordinaten sind C und D und die Summe von A und B. Von diesen beiden Diagrammen kann der Prozentgehalt der Verb. der vier Komponenten graphisch abgeleitet werden; vgl. über das Weitere das Original. (Journ. of Physical Chem. 11. 394—95. Mai. Washington. Bureau of Soils.)
MEUSSER.

H. Bechhold, Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 527—33; Ztschr. f. physik. Ch. 60. 257—318. — C. 1907. II. 661.)
BRAHM.

R. O. Herzog, Diffusion von Kolloiden. I. Nach Versuchen von **H. Kasarowski**. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 533—41. — C. 1907. II. 661.)
BRAHM.

Emil Abel, Theoretische Elektrochemie. Bericht über Fortschritte im Jahre 1906. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1271—78. 26/7. 1298—1303. 2/8. [April] Wien.)
BLOCH.

Richard Lorenz, Die elektrolytische Dissociation geschmolzener Salze. In der Gleichung $\Lambda \eta = \alpha \text{ konst.}$ (Λ Äquivalentleitvermögen, η Zähigkeit, α Dissoziationsgrad) hatte **ARNDT** (S. 771) nach experimentellen Befunden $\alpha = 1$ gesetzt. Demgegenüber ist jedoch zu bemerken, daß jeder beliebige Wert von α möglich ist, wenn er nur konstant ist. Man kann also ebensowohl annehmen, daß der Elektrolyt zu 50% oder 0,1% dissoziiert ist. Vf. ist daher der Ansicht, daß man aus der Konstanz von $\Lambda \eta$ den Schluß auf vollständige Dissociation nicht ziehen kann. Aus der Hypothese der vollständigen elektrolytischen Dissociation der unvermischten Salzschmelzen ergibt sich ferner, daß der Ausdruck $(\kappa + \nu) \eta$ nicht nur bei einem Salze, sondern für alle Salze den gleichen Wert haben muß. Die experimentelle Prüfung an KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , KClO_4 lehrt, daß diese letztere Folgerung nicht zutrifft. Es läßt sich mit Sicherheit nur der Schluß ziehen, daß der Dissoziationsgrad der Salze sich mit der Temperatur nicht sehr ändert, über seine Größe kann man nichts aussagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3308—11. 20. 7. [6/7.] Zürich. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochemie am Polytechn.)
MEUSSER.

Leo Frank Guttman, *Über die latente Schmelzwärme des Eises*. Die große Diskrepanz zwischen den Werten, die verschiedene Forscher für diese Konstante fanden, veranlaßt den Vf., die älteren Vers. unter Berücksichtigung der Fehlerquellen u. unter Anbringung entsprechender Korrekturen umzurechnen. BUNSENS Zahl wird verworfen, da er in dem Eis calorimeter nicht immer frisches Eis benutzte, und die D. des Eises sich mit der Zeit ändern mußte. REGNAULT's Zahlen ergeben, umgerechnet und korrigiert, einen Mittelwert von 79,59. Damit in guter Übereinstimmung steht der von SMITH (Physical Review 17. 193) in einer modernen und exakten Best. erhaltene Wert 79,67. (Journ. of Physical Chem. 11. 279—82. April. New-York. City College. Chem. Department.) BRILL.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff, *Über das Fluor und einige neuere Fluoride*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.) Redner führt Vers. und Präparate aus der Chemie des Fluors und seiner Verbb. vor. Das zurzeit immer noch einzige, wirklich gangbare Verf. (MOISSANS) zur Darst. des F ist die Elektrolyse von wasserfreier HF unter Zusatz von KF; die Darst. von KF—HF geschieht in einer Kupferretorte unter Durchleiten eines trockenen CO₂- oder Luftstroms bei 150—200° unter zeitweisem Vermahlen in einer Schrottmühle; zur Herst. von wasserfreier HF wird das getrocknete Salz in einer Retorte aus Kupfer (welches Material Redner schon vor Jahren angewendet hat; vgl. GOLDSCHMIEDT, S. 14; der Ref.) mit daran sich anschließendem Kupferkühler mittels Fletcherbrenner erhitzt, bis praktisch keine HF mehr entweicht; bei der darauffolgenden Elektrolyse verwendet Redner als Kühlmittel statt des teuren Methylchlorids feste CO₂ + A. Er zeigte dann die Rkk. des F mit As, Sb und Sn, S, J, P, B und Si, wobei sich AsF₃, SbF₃, SnF₄, SF₆, JF₅, PF₅, BF₃, und SiF₄ bilden.

Redner hat *Bleitetrafluoridfluorkalium*, PbF₄·3KF·HF, ohne Schwierigkeiten in größerer Menge dargestellt, daraus beim Erhitzen nach BRAUNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 7. 1) aber keine größeren Mengen von F erhalten; das Salz ist beständig leicht läßt sich auch das NH₄-Salz gewinnen, nicht aber Bleitetrafluorid, so daß die Schlussfolgerungen BRAUNERS, das PbF₄ trete in drei Modifikationen auf, viel zu weitgehend sind. — Löst man das Gemisch von Wismuttrioxyd u. -pentoxyd, das man beim Einleiten von Cl in eine Suspension von Bi(OH)₃ in KOH erhält, in konzentriertester HF, so erhält man eine reine Leg. von fünfwertigem Wismut in HF (*Wismutpentafluorid*), da Wismuttrifluorid in wss. HF praktisch unl. ist. Beim Eindampfen der Leg. bleibt ein gelbes *Wismutoxyfluorid* zurück, das durch W. unter B. von Bi₂O₃ zersetzt wird und beim Reiben oder Erhitzen auf 80° explosionsartig in BiF₃ und O zerfällt. Die Leg. des Wismutpentafluorids ist überaus leicht zersetzlich, besonders an rauen Oberflächen, und läßt sich nur in Flußspatgefäßen länger aufbewahren. Sie zers. sich mit H₂O, stürmisch nach:



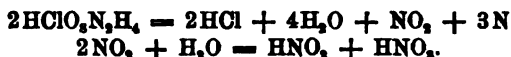
(quantitative Best. des BiF₃-Gehaltes der Leg.), oxydiert Mn-Salze zu Übermangansäure (Chromsäure aber nicht zu Überchromsäure), HCl stürmisch zu Cl, Alkohol zu Aldehyd und gibt beim Verdünnen mit W. oder mit NH₃ ein braunes Wismut-pentoxydhydrat von ähnlichen Rkk. wie die Leg. des BiF₃.

Aus fl. Cl u. Antimontrifluorid entsteht — wobei ausschließlich Glasgefäße in Anwendung kommen können — die Verb. (SbF₃)₂SbCl₃, die verwendbar ist zur Herst. von Antimonpentafluoridnitrosylfluorid und von Nitrosylfluorid selbst; aus AgF und Nitrosylchlorid bei Ggw. von AsF₃ entsteht die (beständige) Verb. des

Nitrosylfluoride mit Arsenpentafluorid, $\text{AsF}_5 \cdot \text{NOF}$. — Aus den betreffenden Chloriden und wasserfreier HF wurden auch Molybdändioxydifluorid, Molybdänoxytetrafluorid u. Molybdänhexafluorid dargestellt; letzteres ist eine bei $+35^\circ$ siedende, bei $+17^\circ$ erstarrende Fl., die leicht (auch schon durch Staub der Luft) zu einem blauen Fluorid (des fünfwertigen M?) reduziert wird. — Über die sonstigen vorgetragenen Rkk. u. dargestellten Körper ist schon im C. nach den betreffenden Abhandlungen berichtet worden; es sei nur hervorgehoben, daß sich gezeigt hat, daß das Gesetz der periodischen Abhängigkeit der Elemente von ihrem Atomgewicht auch für die Fluoride gilt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1217—20. 19/7. [24/5.*] Danzig.)

BLOCH.

Roberto Salvadori, Hydrazinchlorat und -perchlorat. Zur Darst. dieser bisher unbekannten Salze wurden verd. Legg. von Hydrazinhydrat mit verd. Legg. von Chlorsäure, bezw. Überchlorsäure unter Anwendung von Lackmus als Indicator neutralisiert. Durch Verdampfen der Leg. im Vakuum und über H_2SO_4 u. darauf folgendes schnelles Waschen mit absol. A. gelang es, das sehr hygroskopische Hydrazinchlorat, $\text{N}_2\text{H}_4\text{ClO}_3$, weiße Blättchen, F. gegen 80° und nach dem Schmelzen sofort lebhaft explodierend, zu gewinnen. Im Vergleich zum Knallquecksilber zeigt das Chlorat eine etwa dreimal so große Explosionskraft. Die Zers. vollzieht sich nach den Formeln:



Das Salz, sl. in W., swl. in A., unl. in Bzl., Ä. u. Chlf., entwickelt mit HCl Chlor und explodiert mit H_2SO_4 ; die verd. wss. Leg. gibt mit H_2SO_4 einen weißen Nd. von Hydrazinsulfat und beim Erhitzen mit ammoniakalischem AgNO_3 einen Silberspiegel. — Hydrazinperchlorat, $\text{N}_2\text{H}_4\text{ClO}_4$, ist weit beständiger als das Chlorat und kann aus den Legg. direkt durch Verdampfen auf dem Wasserbade gewonnen werden. Lange Prismen (aus A.), bei $131\text{--}132^\circ$ beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelz., bei höherer Temperatur ruhig verbrennend, aber beim Stoß explodierend; 1 Teil Salz bei 13° l. in 34 Teilen A., bezw. in 1,48 Teilen W. Das völlig trockene Salz nimmt an der Luft W. auf unter B. des Salzes, $2\text{N}_2\text{H}_4\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Rhomboeder, F. 85° und bereits unter 100° sich zers. — Vf. hebt noch die große Beständigkeit des Hydrazinperchlorats hervor, das 2 Jahre unter einer Glasglocke über wenig CaCl_2 aufbewahrt, dieselbe Explosionswirkung beim Schlag wie vorher zeigte. Alkoh. Legg. des Perchlorats können längere Zeit unverändert gekocht werden, während Hydrazinchlorat schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch A. zu Aldehyd und zu Essigester oxydiert. Das wasserfreie Perchlorat ist in wss. Leg. fast vollständig, in alkoh. dagegen wenig dissoziiert. (Gas. chim. ital. 37. II. 32—40. 27.7. [März]. Florenz. K. Techn. Inst. GALILEO GALILEI.)

ROTH-Cöthen.

A. Bach, Über das Verhalten der Peroxydase gegen Hydroxylamin, Hydrazin und Blausäure. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3787; 40. 230; C. 1904. II. 1588; 1907. I. 573.) Peroxydase und Hydroxylaminchlorhydrat. Zu dem Vers. diente ein frisch bereiteter peroxydasereicher Extrakt aus Meerrettichwurzeln, von welchem 15 cem 0,179 g H_2O_2 unter B. von 0,359 g Purpurogallin aktivierten. 75 cem dieses Extrakts wurden in einer verschließbaren Flasche mit 0,1—5,0 g $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 25 cem W. versetzt und sofort, bezw. nach 24 u. 48 Stdn. je 20 cem der Mischung mit 1 g Pyrogallol in 50 cem W. und 30 cem 1%ig. H_2O_2 -Lsg. zusammengebracht. Das entstandene Purpurogallin wurde nach 24 Stunden abfiltriert und gewogen. — Die Peroxydase ist gegen $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ verhältnismäßig wenig empfindlich. Die Rk. verläuft mit sehr großer Geschwindigkeit; nach 1—2tägiger Einw. ist die Lähmung des Enzyms nicht stärker als sofort nach dem Vermischen

der Reagensien. Die Wrkg. der Peroxydase wird durch mehr als 3 g $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ auf 75 ccm Extrakt aufgehoben; zwar färbt sich das Pyrogallolreagens auch bei Zusatz von 4 und 5 g $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ noch tiefbraun und liefert geringe Ndd., aber alle übrigen Peroxydaserkk. mit Ausnahme der gegen *Hydrochinon* und *Pyrogallol* bleiben aus. Die Erklärung für dieses Verhalten wurde darin gefunden, daß die letztgenannten Substanzen schon mit H_2O_2 und $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ allein die gleichen Erscheinungen geben. Dementsprechend erwiesen sich die mit 4 u. 5 g $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ erhaltenen fast schwarzen Ndd. als purpurogallinfrei. Beim Stehen wss. Legg. von Hydrochinon und Pyrogallol mit $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ an der Luft ohne H_2O_2 tritt keine stärkere Färbung ein, als mit den entsprechenden Phenollsgg. allein.

Eine genauere Best. ergab, daß 0,0485 g $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ auf 1 ccm Extrakt erforderlich sind, um die Wrkg. des Enzyms (gegenüber Guajacol) aufzuheben. Die Tatsache, daß zur Lähmung der Peroxydasewrkg. eine so große Menge Hydroxylaminsals erforderlich ist, deutet darauf hin, daß es sich dabei nicht um eine Giftwrkg., sondern um eine stöchiometrische Rk. handelt. Vergleicht man die Menge H_2O_2 , welche der Extrakt zu aktivieren vermag, mit der zur völligen Lähmung des Enzyms erforderlichen Hydroxylaminsalsmenge, so kommt man zu dem Verhältnis 1 : 1,984. Angenommen, daß H_2O_2 und Peroxydase Molekül für Molekül miteinander reagieren, so scheint also die Peroxydase mit 2 Molekülen $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ unter Aufhebung ihrer Wirksamkeit in Rk. zu treten.

Peroxydasen und Hydrazinsulfat. Peroxydase ist gegen *Hydrasinsulfat* empfindlicher als gegen $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Weniger als 1,0 g auf 75 ccm Extrakt genügen, um ihre Wrkg. völlig aufzuheben; der genauen Best. zufolge sind zur Lähmung von 1 ccm Extrakt, von welchem 15 ccm 0,151 g H_2O_2 unter B. von 0,312 g Purpurogallin aktivierten, 0,0103 g Hydrazinsulfat erforderlich. Daraus ergibt sich das Verhältnis: H_2O_2 : Hydrazinsulfat = 1 : 0,254. Die Peroxydase wird also, bei Zugrundelegung der obigen Annahme, bereits durch $\frac{1}{4}$ Molekül Hydrazinsulfat zerstört. — Hydrochinon und Pyrogallol werden auch bei Ggw. von Hydrazinsulfat durch H_2O_2 in wss. Legg. unter Braunfärbung und B. von geringen schwarzen Ndd. rasch zerstört.

Peroxydase und KCN. Sofort nach dem Vermischen der Reagensien nimmt die Lähmung der Peroxydase mit steigender Konzentration des KCN bis zur völligen Aufhebung der Wrkg. (bei 3,0 g KCN auf 100 ccm Gemisch) zu. Die längere Einw. des KCN geht nach zwei verschiedenen Richtungen vor sich: Bei geringen Mengen KCN, 0,05—0,10%, sinkt die Wirksamkeit langsam weiter, bei 0,4—3,0%, KCN findet eine langsame Erholung der Peroxydase bis zur ursprünglichen Kraft statt. — Verwendet man an Stelle von KCN freie *Blausäure* (= KCN + äquimolekulare Menge Essigsäure), so ist mit steigender Konzentration der HCN eine Lähmung der Peroxydase und gleichmäßige Erholung des Enzyms bei allen Konzentrationen zu beobachten. — Auf Grund genauer Bestat. der KCN-Menge, die zur völligen Lähmung der angewandten Peroxydase genügt, berechnet sich das Verhältnis: KCN : H_2O_2 = 1,957 : 1, ähnlich wie für $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ gefunden wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3185—91. 20/7. [19/6.] Genf. Privatlab.)

MEISENHEIMER.

F. K. Cameron und J. M. Bell, *Die Phosphate des Magnesiums und Eisens*. (Vgl. CAMERON und SEYDELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1503; C. 1906. I. 528 und Vff., Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1512; C. 1906. I. 529). Wie die Calciumphosphate werden die *Magnesiumphosphate* durch W. zers., wobei Legg. mit mehr S. entstehen, als die festen Stoffe enthalten. Das Gleichgewicht ist bei 25° untersucht worden. In gleicher Weise ist die Unters. auf Eisenphosphate ausgedehnt worden. Die festen Anteile geben in diesen Legg. feste Legg.

Von etwa 680,7 g P_2O_5 pro l mit 155,5 g MgO nimmt mit wachsendem P_2O_5

die Menge gel. MgO ab, bei verd. Lsg. wächst die Menge MgO mit zunehmender Konzentration an P_2O_5 . In diesem Falle ist $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stabil, in jenem $\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ein noch basischeres Magnesiumphosphat besteht bei 25° in sehr verd. Lsgg.

Im Dreieckdiagramm H_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 sind die Linien, die korrespondierende Punkte verbinden, nahezu parallel. Das Verhältnis Eisenoxyd zu Phosphorsäure in der festen Lsg. ist sehr nahe das von FePO_4 , und beim Verdünnen mit W. wird dies Verhältnis nahezu erhalten. Aus der Tabelle geht entsprechend hervor, daß Phosphorsäure durch W. schneller als Eisen gel. wird und auch vollständiger, bis die Grenslsg. erreicht ist. (Journ. of Physical Chem. 11. 363—68. Mai. Washington, D. C. U. S. Dep. of Agr. Bureau of Soils.)

MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Diapotetramminchromisalse*. Von den Gliedern der Übergangsreihe zwischen den violetten Chromsalshydraten und den Hexamminchromsalsen fehlen noch die Pentaquomonamminsalze und die Diapotetramminsalze. Über Darst. der letzteren wird berichtet. Man geht zweckmäßig vom Chloroaquotetramminchlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, aus. Dieses behandelt man in wss. Lsg. mit Pyridin und Natriumdithionat, wobei ein bordeauxrotes Salz der Formel $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_4]$ entsteht. Daraus erhält man durch Mineral säuren die gesuchten Diapotetramminsalze. Diese sind orangerote bis siegelrote, krystallinische, in W. mit saurer Rk. ll. Pulver, die aus der wss. Lsg. bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels in orangeroten Tafeln krystallisieren. Die Salze passen auch ihrer Farbe nach gut in das WERNERSche System. Alle drei Halogenatome verhalten sich als Ionen und werden durch AgNO_3 gefällt. Im Verhalten erinnern die Salze ebenfalls lebhaft an die Hexammin- und Aquopentamminsalze, z. B. entstehen durch Wasserabspaltung beim Aufbewahren die bekannten Acidoaquotetramminsalze nach der Gleichung $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{X}_2 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{X}]\text{X}_2$ und ein saures Nitrat. — Durch Pyridin wird dem Bromid ein HBr entzogen, und es entsteht ein in W. ll. bordeauxrotes Salz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$, Hydroxaquotetramminchrombromid, das in wss. Lsg. keine alkal. Rk. zeigt. Bei der Einw. von HBr bildet sich zunächst das Anlagerungsprod. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_2$, aus dem dann unter Abgabe des W. das Einlagerungsprod. gebildet wird. Dasselbe Verhalten zeigt das Hydroxodithionat. Diese Rk. scheint nach mehreren vorhandenen Beispielen ein häufig auftretender, besonders charakteristischer Fall zu sein.

Experimentelles. *Hydroxaquotetramminchromdithionat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_4]$. 1 g Chloroaquochlorid wird mit 5 ccm W. erwärmt, bis Lsg. eintritt. Dann setzt man zur abgekühlten Lsg. 0,7 ccm Pyridin und überschüssiges $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, und trennt die nach etwa einer Stunde abgeschiedenen Krystalle durch häufiges Schlämmen mit W. Kompakte, bordeauxrote, in W. mit rosa Farbe l. Krystalle, die durch Mineralsäuren gelbtichigrot werden. — *Diapotetramminchromichlorid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2$. Darst. aus dem vorigen durch konz. HCl , in W. ll., siegelrotes Pulver. Aus der konz. wss. Lsg. entsteht durch Pyridin rotes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Hydroxaquochlorid. — *Diapotetramminchromibromid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_2$. Darst. aus dem Dithionat mit konz. HBr , siegelroter, krystallinischer Nd. aus kleinen Täfelchen, in W. ll., die Lsg. reagiert sauer. Das Salz geht beim Aufbewahren in Bromoaquobromid über. — *Hydroxaquotetramminchromibromid*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$. Darst. aus dem vorigen durch Pyridin, rote, glänzende, in W. ll. Blättchen. — Saures *Diapotetramminchrominitrat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_4\text{H}$. Darst. aus dem Dithionat und konz. HNO_3 , orangefarbene, prismatische Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3126—34. 20/7. [27/6.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

I. Bellucci u. F. Carnevali, *Über die Roussinschen Salze*. III. Mitteilung. (Gas. chim. Ital. 87. II. 22—32. — C. 1907. II. 378.) ROTH-Cöthen.

A. Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2* . Die Publikation von WEDEKIND über magnetochemische Unters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1259; C. 1907. I. 1566) behandelt einen Gegenstand, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von TROOST und HAUTEFEUILLE (1875), sowie die des Vf. bekannt war. Der Vf. erhielt die Manganboride MnB_2 und MnB durch Reduktion von Manganoxiden mittels B im elektrischen Ofen. Sie waren frei von Al, Si und C, während die nach dem Al-Verf. vom Vf. dargestellten Boride stets Al enthielten (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1228; C. 1905. I. 1213). Die grüne Farbe des bei der Zers. mit S. erhaltenen brennenden H rührt von Spuren von Borsäure oder Borchlorid, nicht aber, wie WEDEKIND annimmt, von Borwasserstoff her. Allein dem MnB kommen magnetische Eigenschaften zu (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1336). Nach WEDEKIND bietet die Trennung der beiden Boride Schwierigkeiten. Dagegen konnte Vf. beide Verbb. leicht rein erhalten, da das MnB durch verd. S. gänzlich gel., MnB_2 jedoch auch durch konz. HCl erst nach langer Zeit angegriffen wird. Beide Boride sind in HNO_3 ll. Deshalb ist es überflüssig, sich, wie WEDEKIND, bei der Analyse zu ihrer Zers. des Na_2O_2 zu bedienen. Bei der Titration der Borsäure mit NaOH unter Zusatz von Glycerin liefert die von WEDEKIND angewandte Methode keine genauen Resultate (vgl. COPAUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 756). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3193—99. 20/7. [20/6.] Paris. Sorbonne. Lab. von MOISSAN.) BLOCH.

Alfred Coehn, *Bemerkung zu der Arbeit von George Mc Phail Smith: Über Ammoniumamalgam*. Die im Titel angegebene Abhandlung von MC PHAIL SMITH (S. 779) veranlaßt den Vf. zu der Bemerkung, daß die metallische Natur des NH_4 schon durch die Arbeiten von Le BLANC (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 467) und vom Vf. und dessen Mitarbeitern (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 430; C. 1901. I. 247; Ztschr. f. physik. Ch. 33. 609; C. 1901. II. 1193) einwandfrei festgestellt worden sei. Auch die Tatsache, daß bei genügend tiefer Temperatur durch NH_4 -Amalgam Ba-Amalgam sich erzeugen läßt, hat Vf. schon früher (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 591; C. 1902. II. 724) mitgeteilt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3192—93. 20/7. [Juni.] Göttingen. Inst. für physik. Chem.) ALEXANDER.

J. A. Wilkinson u. H. W. Gillett, *Polarisationsspannungen von Silbernitrat-Lösungen*. Es hatte sich gezeigt, daß in sauren Silbernitratlsgg. die Zersetzungsspannung mit der Säurekonzentration wächst. Statt der Zersetzungsspannung wurde bei den quantitativen Messungen die Polarisationsspannung oder die elektromotorische Gegenkraft, nachdem ein Ladestrom durch die Zelle geschickt war, gemessen. Verfolgt wurde der Einfluß der Temperatur, des Silbernitrats, der S. und des W., und zwar so, daß die übrigen konstant gehalten, ein Faktor variiert wurde. Der Temperaturkoeffizient ist linear zwischen 0—61° in Lsg. von 11,296 $AgNO_3$ + 2,80 g HNO_3 pro 150 ccm u. beträgt ca. + 0,0008 Volt pro Grad. — Die Spannung wächst mit abnehmender Konzentration von $AgNO_3$, aber nicht in linearer Funktion. Bei Extrapolation auf 0 $AgNO_3$ wurde ein Wert von ca. 1,06 Volt erhalten. Die Spannung ändert sich um 0,13 Volt bei Änderung der Konzentration von 5,473 : 0,100 auf 150 ccm. — Steigert man die Säurekonzentration, so wächst die Polarisationsspannung erst stark, dann langsamer. Ohne HNO_3 beträgt die Spannung ca. 0,65, Zusatz von 0,14 g HNO_3 steigert den Wert auf 0,818 und verursacht anscheinend die B. von Peroxyd oder Peroxynitrat an der Anode. Die Erhöhung der

Konzentration von 0,14 g HNO_3 zu 10,5 g steigert die Polarisationsspannung um 0,24 Volt. — Mit wachsender Verdünnung fällt die Spannung zuerst langsam, nimmt aber bei größerer Verdünnung sehr schnell ab. Wahrscheinlich ändert sich das gebildete Prod. an der Anode, wenn die Polarisationsspannung unter 0,8 Volt fällt.

Es wurden noch einige Verss. über den Einfluß der HNO_3 an jeder Elektrode gemacht. Es zeigte sich, daß Zugabe von HNO_3 die Potentialdifferenz zwischen Silber und den Elektrolyten leicht verringert und zwischen Peroxydelektrode und Elektrolyten stark vergrößert. Das Resultat ist auffällig. (Journ. of Physical Chem. 11. 382—91. Mai. CORNELL Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

H. Ley, *Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen*. Vf. macht den Verss., die bisher erkannten Beziehungen zwischen der *Konstitution chemischer Verbb. und ihrer Farbe* darzulegen, und behandelt zuerst die *organischen Körper*. In den Kapiteln: I. Allgemeines über Absorption, II. Chromophorthorie, III. Farbigkeit und Konfiguration, IV. Farbänderungen durch Einführung neuer Gruppen; bathochrome und hypsochrome Gruppen; Auxochrome, V. Quantitative Beziehungen; Verschiebung der Absorptionsstreifen; Extinktionskoeffizient; Einfluß der Lösungsmittel, VI. Erweiterung der Auxochromtheorie, VII. Umlagerungstheorie; Farbänderungen bei der Salzbildung, VIII. Absorptionsstreifen im Ultraviolett bei Keto-Enol-Tautomeren; Isorropesie gibt der Vf. die Erfahrungen, Schlüsse und Ansichten anderer und seine eigenen über diese Frage wieder. — Man kann den Satz aufstellen, daß die *Chromophore*, strukturechemisch gesprochen, durchwegs Doppelbindungen oder mehrfache Bindungen enthalten, d. h. ungesättigte Verbb. vorstellen, und daß an den Stellen der Doppelbindungen, den Lücken im Molekül, der Sitz für die Entstehung selektiver Absorption zu suchen ist. Werden diese Doppelbindungen in einfache Bindungen übergeführt (s. B. durch Reduktion), d. h. die Lücken ausgefüllt, so verschwindet gleichzeitig die Farbigkeit; die farbigen ungesättigten Stoffe (Chromogene) gehen in die farblosen gesättigten Stoffe (Leukoverbindungen) über. — Es kann als erwiesen gelten, daß das Auftreten von Farbe bei umlagerungsfähigen Stoffen, s. B. infolge von Salzbildung, in vielen Fällen mit der Umlagerung in einem ursächlichen Zusammenhang steht. Die letzte Ursache der Farbigkeit besteht nach vielfacher Ansicht in der durch die Umlagerung geschaffenen neuen Molekularstruktur, die, was s. B. in den Formeln der Chinoide zum Ausdruck gebracht werden soll, einen ungesättigteren Charakter hat als die der nicht umgelagerten Verbb. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1303—21. 2/3. [5/6.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

D. Mc Intosh, *Die physikalischen Eigenschaften von flüssigem und von festem Acetylen*. Reines Acetylen wurde aus CaC_2 mit W. dargestellt, durch Waschen mit NaOH und Cr_2O_3 und Trocknen mit P_2O_5 gereinigt. Die Dampfdrucke werden statisch gemessen, wobei ein sinnreich konstruiertes, sehr kompliziertes Temperaturbad verwendet wird. Die gemessenen Drucke sind:

—92,5°	304 mm	—74°	1377 mm
—89,5°	489 "	5,5°	30,3 Atm.
—86,1°	627 "	13,0°	36,1 "
—83,3°	782 "	20,0°	40,8 "
—81,2°	947 "	24,6°	46,3 "
—77,6°	1138 "	36,5°	61,6 "

Der F. von festem Acetylen wird zu $-81,5^\circ$ (bei 895 mm); der Sublimationspunkt (760 mm) zu $-83,6^\circ$ bestimmt. Aus der Dampfdruckkurve berechnet sich die latente molekulare Verdampfungswärme für flüssiges Acetylen bei 950 mm zu $21,3 \times 10^{10}$ Erg, für festes bei 760 mm zu $23,0 \times 10^{10}$ Erg. Die direkte Bestimmung ergibt $21,5 \times 10^{10}$ Erg. Die latente Schmelzwärme wird zu $3,8 \times 10^{10}$ Erg gemessen. Die spezifische Wärme von fl. C_2H_2 ist ein wenig höher als die von Wasser; die Dichte von fl. C_2H_2 läßt sich zwischen -80° und -60° durch die Gleichung: $D = 0,613 - (80 + t)0,00234$ wiedergeben; die D. von festem Acetylen bei -85° ist ca. 0,73. Die kritischen Daten werden bestimmt, u. zwar: kritische Temperatur $36,5^\circ$; kritischer Druck 61,6 Atm.; kritisches Volumen 83 ccm. Daraus sind die VAN DER WAALSschen Konstanten: a) 0,0880, b) 0,00230.

Nach der obigen Formel für die D. von fl. Acetylen müßte es bei Atmosphärendruck eine D. von 0,618, also ein Molekularvolumen von 42,1 haben, während sich dasselbe nach dem KOPPSchen Gesetz zu 33 berechnen würde. Diese Diskrepanz will Vf. so überbrücken, daß er annimmt, daß Acetylen die Acetylidenstruktur $H_2C \equiv C$ hat. Dann erhält man nämlich für das Atomvolumen des zweiwertigen Kohlenstoffatoms darin, berechnet aus dem Molekularvolumen des C_2H_2 , ca. 22. Andererseits ist C im Kohlenoxyd unzweifelhaft zweiwertig, und auch da ergibt sich aus dem Molekularvolumen 35,1 des CO das Atomvolumen des zweiwertigen C zu 22—23.

Fl. Acetylen ist ein nichtleitendes und nichtionisierendes Lösungsmittel. Mit A., Ä., Aceton bildet es gut charakterisierte kristallinische Additionsprodukte. (Journ. of Physical Chem. 11. 306—17. April. [Jan.] Montreal. MC. GILL-Univ.) BRILL.

L. Rosenthaler, *Temperaturerhöhung einer Chloroform-Äthermischung*. (Vgl. Arch. der Pharm. 244. 24; C. 1906. I. 1149.) Die in der Pharm. Zentralhalle 48. 491 erwähnte Tatsache, daß beim Zusatz sowohl von Chlf. wie von Ä. zu einer erkalteten äquimolekularen Chlf.-Ä.-Mischung beide Male wiederum eine Temperaturerhöhung eintritt, erklärt Vf. dahin, daß die Rk. hier nicht vollständig zu Ende gehe und sich bei eingetretenem Gleichgewicht durch Zusatz von einem der beiden Komponenten eine neue Menge $(C_2H_5)(CCl_3)O(C_2H_5)(H)$ bildet, was wieder mit Wärme-entw. verbunden ist. (Pharm. Zentralhalle 48. 557. 4/7.) HAHN.

J. Tarbouriech u. J. Hardy, *Über ein Phytosterin aus Echinophora spinosa L.* Aus den in den Wurzeln von Echinophora spinosa enthaltenen Fettstoffen läßt sich durch verd. alkoh. KOH ein Alkohol, das Phytosterin, ausziehen, der nach Ausfällung durch W. u. Verdampfen des A. in Ä. mit roter Farbe aufgenommen wird. Nach Entfernung des Ä. wird in gleicher Weise nochmals verseift, ebenso wie zuerst weiter verfahren und der Rückstand durch Kochen mit A. und Tierkohle entfärbt. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisiert das Phytosterin in weißen, orthorhombischen Krystallplättchen, die im Vakuum getrocknet werden. Der Alkohol zeigt Farbrkk., so die LIEBERMANNsche mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 , die HESSE-SALKOWSKische mit $CHCl_3$ u. H_2SO_4 , die HIRSCHSOHNsche mit CCl_3COOH und HCl u. die von TSCHUGAJEW Rosa- bis Rubinrotfärbung mit brauner Fluorescenz beim Kochen einer Lsg. des Alkohols in Essigsäure mit Acetylchlorid und $ZnCl_2$. Die Farbrkk. charakterisieren ihn als pflanzliches Cholesterin. Die Alkoholnatur wurde durch Darst. von Äthern bewiesen. Die Substanz ist unl. in W. und k. A. In h. A. und allen organischen Lösungsmitteln außer Aceton ist sie l. F. 148° .

Phytosterinacetat aus Phytosterin u. Essigsäureanhydrid. Perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. $124-125^\circ$; l. in Ä., $CHCl_3$, C_6Cl_6 , CCl_4 , swl. in Aceton, fast unl.

in k. A. — *Phytosterinpropionat* in gleicher Weise, wie das Acetat hergestellt, zeigt ähnliche Eigenschaften. F. 109–110° bei Krystallisation aus A. Bei Fällung jedoch aus CCl_4 -Lsg. mit A., F. 105°. — *Phytosterinbenzoat*, mit Benzoylchlorid bei 140° erhalten, wird durch Lösen in CCl_4 und Fällen mit A. gereinigt, F. 145°. Das Phytosterin ist nicht identisch mit den bisher bekannten Alkoholen derselben Gruppe. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 387–92. Juli. Montpellier.) LÖB.

W. Kerp u. E. Baur, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren*. II. Abhandlung (vgl. hiersu Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 180. 372; C. 1904. II. 57. 59). *Formaldehyd- und acetaldehydschweflige S.* besitzen nach den direkten Best. *Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte*, wie sie den starken SS. zukommen; in ihrer Stärke sind diese SS. mit der HCl etwa vergleichbar. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß auch die übrigen untersuchten komplexen SS., die *bensaldehyd-, acet- und arabinoseschweflige S.* zu den starken SS. gehören. Von einer quantitativen Best. der Leitfähigkeit dieser beiden SS. mußte wegen ihres beträchtlichen Komplexzerfalles abgesehen werden. Es ergab sich als Regel, daß der Komplexzerfall der gebundenen, schwefligen SS. in saurer Lsg. größer ist, als in neutraler. Demnach ist der Zerfall der elektrolytisch undissoziierten SS. größer, als der ihrer Anionen. Dies steht im Einklang mit dem Gesetz, daß sich bei komplexen SS. die Komplexzerfallskonstante der elektrolytisch undissoziierten S. $k_{(\text{Säure})}$ zu der des Anions $k_{(\text{Anion})}$ verhält, wie die elektrolytische Dissoziationskonstante der komplexen S. $K_{(\text{ASO}_2\text{H}_2)}$ zu der der einfachen S. $K_{(\text{SO}_2\text{H}_2)}$. Das Gesetz erhält für den vorliegenden Fall den folgenden Ausdruck, in welchem A., Aldehyd, die organische Komponente bezeichnet, mit der SO_2 in Bindung getreten ist:

$$\frac{k_{\text{ASO}_2\text{H}_2}}{k_{\text{ASO}_2\text{H}'}} = \frac{K_{\text{ASO}_2\text{H}_2}}{K_{\text{SO}_2\text{H}_2}}.$$

Dieses Gesetz wurde bei der form- und aldehydschwefligen S. in aller Strenge nachgewiesen. Im übrigen findet bei dem Komplexzerfall der gebundenen SO_2 auch in saurer Lsg. das Masseneinwirkungsgesetz seine Bestätigung.

Gegen alles Erwarten erleidet die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Zerfallsgewicht in saurer Lsg. einstellt, bei allen untersuchten komplexen schwefligen SS. eine erhebliche Verzögerung. Diese Antikatalyse durch H-Ion ist auch von physiologischer Bedeutung. Durch Zusatz von Acetaldehyd zu den wss. Lsgg. des acetaldehydschwefligsauren Natriums wird der Komplexzerfall beträchtlich zurückgedrängt, und zwar bei äquimolekularen Mengen von Aldehyd u. Salz in höherem Maße, als sich in äquimolekularen, sauren Lsgg. das Gleichgewicht zugunsten des Zerfalls verschiebt. Bei gleichzeitiger Ggw. äquimolekularer Menge von Salz, Aldehyd und HCl in der wss. Lsg. paralyisiert die zurückdrängende Wrkg. des Aldehyds den entgegengesetzten Einfluß der S. vollkommen. Die Verminderung der Spaltung des acetaldehydschwefligsauren Natriums durch den Aldehydzusatz steht nicht nur im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz, sondern wird durch dieses vielmehr gefordert. Es folgt daher, daß der Zerfall der gebundenen SO_2 in wss. Lsg. durch Zusatz der jeweiligen organischen Komponente ohne Ausnahme eine Zurückdrängung erfährt. Bei 37,5° nimmt die Komplexspaltung des acetaldehydschwefligsauren Natriums, wie der acetaldehydschwefligen S. in wss. Lsg. erheblich zu; die Komplexzerfallskonstante ist bei 37,5° fünfmal größer als bei 25°. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß auch die übrigen komplexen, schwefligen SS. bei höherer Temperatur in wss. Lsg. eine entsprechende, weitergehende Spaltung erleiden. Wider Erwarten erwies sich das *chloralschwefligsaure Natrium*, das neu dargestellt wurde, als eine in wss. Lsg. weitgehend zerfallene Verb., so daß bezüg-

nach ihrer Beständigkeit eine Analogie mit Chloralhydrat nicht vorhanden ist. — Das arabinoseschweflige saure Natrium ist eine leicht entstehende, wohl definierte Verb., deren Zerfall in wss. Lsg. mit dem Massenwirkungsgesetz in gutem Einklang steht. Da die l-Arabinose fast ausschließlich den unvergärbaren Zucker des Weins darstellt, so hat die arabinoseschweflige S. ein praktisches Interesse. Für die pharmakologische und physiologische Beurteilung der komplexen, schwefligen SS. ist ihr Verhalten in wss. Lsg. bei Ggw. von überschüssigem Aldehyd u. S., sowie bei 37,5° (s. oben) von grundlegender Bedeutung.

Das chloralschweflige saure Natrium, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HSO}_3\text{Na}$, wurde durch Einleiten von SO_2 in 32 g wasserfreies Na_2CO_3 u. 70 ccm W., sowie Hinzufügen einer Lsg. von 100 g Chloralhydrat in wenig W. erhalten. Die sich ausscheidende Krystallmasse wird mit starkem A. und Ä. gewaschen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 231—68. Juli. [April.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Kerp u. E. Baur, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren*. III. Abhandlung. *Über glucoseschweflige Säure*. Vff. geben in vorliegender Mitteilung ausführlichere Daten über den Zustand der Lsgg. des glucoseschwefligen sauren Natriums und des Verhaltens des Glucoseschwefligsäureions in neutraler und saurer Lsg. (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 180; C. 1904. II. 57). Bei der Anlagerung von NaHSO_3 an Glucose entstehen zwei optisch-aktive stereoisomere Komplexe, welche nicht Spiegelbilder voneinander sind. Das bisher untersuchte glucoseschweflige saure Natrium besteht aus dem schwerer l. Salz, ist linksdrehend und lagert sich in Lsg. in einem dem Gleichgewicht entsprechenden Verhältnis in das andere Isomere um; hierbei geht eine Drehungsänderung von dem negativen zu geringen positiven Werten vor sich. Aus der Konstanz der Werte für die Gleichgewichtskonstante der glucoseschwefligen S. ergibt sich, daß die komplexe S., gleich der formaldehydschwefligen S., elektrolytisch weitgehend dissoziiert ist und somit zu den starken SS. gehört (vgl. vorstehendes Ref.). Auf den Komplexzerfall des Glucosebisulfitions übt die Glucose einen anomalen, von der Verdünnung abhängigen Einfluß aus, der vielleicht auf die Erscheinungen der Aussalzung zurückzuführen ist. Der Komplexzerfall des Glucosebisulfitions wird durch Glucose herabgesetzt, jedoch bei weitem nicht in dem Maße, wie Acetaldehyd die Spaltung des Acetaldehydbisulfitions zurückdrängt. Ebenso übt Bisulfition in n. Weise eine dynamische Gegenwrg. auf den Komplexzerfall aus. In saurer Lsg. ist der Komplexzerfall im Gleichgewicht nicht sehr erheblich höher, als in neutraler; die Erhöhung der Temperatur bis auf 37,5° bewirkt gleichfalls eine nur unbedeutliche Zunahme der Spaltung.

Die Verzögerung, welche die Rk. des Komplexzerfalles, wie die Komplexbildung in saurer Lsg., d. h. durch H-Ion, erleidet, ist bei der glucoseschwefligen S. sehr groß und daher für die pharmakologische Beurteilung von besonderer Wichtigkeit. Die Rk. wurde sowohl auf jodometrischem, als auch auf polarimetrischem Wege messend verfolgt, und es wurden die Geschwindigkeitskonstanten sowohl für den Zerfall, als auch für die B. des Komplexes berechnet. — Glucoseschweflige Säure wird in wss. Lsg. durch Acetaldehyd in acetaldehydschweflige S. u. Glucose übergeführt. Dieses Ergebnis ließ sich auch theoretisch aus den Gleichgewichtskonstanten ableiten. Bei gleichzeitiger Ggw. von Acetaldehyd u. Glucose wirkt SO_2 zunächst auf den Aldehyd ein und erst nach dessen völliger Umwandlung auf die Glucose. Dies ist von Bedeutung für die Beurteilung der komplexen SO_2 des Weines. (Arbb. Kais. Gesund.-Amt 26. 269—96. Juli. [April.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Kerp u. E. Baur, *Die elektrolytische Dissoziationskonstante der schwefligen Säure*. Der Wert für die Konstante der elektrolytischen Dissoziation von SO_2 wurde bei den vorstehenden Arbeiten mit $K = 0,0174$ bei 25° in Rechnung gesetzt. Diese

Zahl ist durch neue Messungen, über die Vff. in vorliegender Abhandlung Mitteilung machen, festgestellt worden. Die Best. der Leitfähigkeit der SO_2 liefert eine sehr bemerkenswerte Bestätigung der von DRUCKER aus Verteilungen u. Gefrierpunkterniedrigungen berechneten Dissoziationskonstanten. Die mittels der Best. der Gefrierpunkterniedrigungen ermittelte Dissoziationskonstante $K = 0,0164$ stimmen gut zu der Leitfähigkeit. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 18. 297—300. Juli [April.] Berlin.) PROSKAUER.

G. Ciamician und P. Silber, *Über die Hydrolyse der Ketone durch das Licht*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 433—38. August. — C. 1907. II. 215.) ROTH-Cöthen.

Alexander Mo Kenzie u. Henry Wren, *Studien über asymmetrische Synthesen*. VI. *Die asymmetrische Synthese der optisch-aktiven Weinsäuren*. Bei der Oxydation von *l*-Bornylfumar säureester mit KMnO_4 in Eg. entsteht ein sehr geringer Überschuß von *l*-Weinsäure, bessere Resultate werden bei der Oxydation des sauren *l*-Bornylfumar säureesters erhalten. Analoge Verss. mit dem *l*-Menthylfumar säureester bestätigen die schon früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 688; C. 1906. II. 53) beobachtete größere Wrkg. der Menthylgruppe. Aus dem sauren *d*-Bornylfumar säureester wird *d*-Weinsäure gewonnen. — *l*-Bornylfumar säureester wird durch 24-std. Erhitzen eines feingepulverten Gemisches von 1 Mol. Fumar säure und $2\frac{1}{2}$ Mol. *l*-Borneol auf 150—160° dargestellt. Man behandelt die halbfeste M. mit Ä , wäscht den Ä . mit Sodalag. und Wasser, verjagt den Ä , destilliert mehrere Stunden mit Wasserdampf und krystallisiert den Rückstand aus A. um. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_{17} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, bildet Nadeln, F. 108°, wl. in A. (100 ccm der alkoh. Lag. enthalten bei 10° 1,6 g Ester), sl. in CS_2 , CCl_4 , Bzl., ll. in A., Chlf., Pyridin, wl. in k. Eg., PAe., Aceton, unl. in W.; $[\alpha]_D^{25} = -57,6^\circ$ ($c = 1,544$ in A.); $[\alpha]_D^{10,5} = -62,1^\circ$ ($c = 5,2764$ in Chlf.). Zur Oxydation werden 25 g des Esters, in 2 l Eg., mit 7 g KMnO_4 in 350 ccm wss. Lag. versetzt; neben unverändertem Fumar säureester wird sehr wenig *l*-Bornyl-*l*-tartrat und ferner *l*-Bornyl-*r*-tartrat erhalten. — *l*-Bornyl-*l*-tartrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von 20 g wasserfreier *r*-Weinsäure und 70 g *l*-Borneol auf 120—130°; ebenso wie der Fumar säureester isoliert, bildet der Ester Nadeln aus Methylalkohol, F. 115,5—116°, ll. in h. Methylalkohol, wl. in k., ll. in Chlf., CCl_4 , CS_2 , A., Ä , Bzl., wl. in PAe., unl. in W.; $[\alpha]_D^{10,5} = -38,5^\circ$ ($c = 3,9608$ in Chlf.); wird beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht gespalten. — Der saure *l*-Bornylfumar säureester, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$, wird aus dem bei der Isolierung des neutralen Esters erhaltenen Sodaauszug durch überschüssige HCl abgeschieden, mit Ä . ausgezogen und nach dem Verdampfen des Ä . aus PAe. umkrystallisiert; man kann auch den neutralen Ester in der beim sauren *d*-Bornylfumar säureester beschriebenen Weise partiell verseifen. Der Ester bildet Blättchen aus PAe., F. 116,5—117°, sl. in Chlf., CCl_4 , Ä , Methylalkohol, A., Aceton, CS_2 , Pyridin, Eg., l. in Bzl., unl. in W.; $[\alpha]_D^{12} = -48,7^\circ$ ($c = 6,786$ in Chlf.); $[\alpha]_D^{14,5} = -44,8^\circ$ ($c = 4,0506$ in A.).

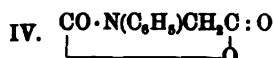
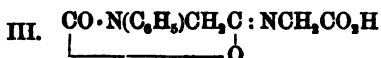
l-Menthylfumar säureester entsteht beim Erhitzen von Fumar säure mit der dreifachen Menge *l*-Menthol auf 150—160° während 32 Std.; er ist ein Öl, das bei der Oxydation in Eg. mit wss. KMnO_4 Traubensäure neben etwas *l*-Weinsäure gibt. — *d*-Bornylfumar säureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$, wird wie die *l*-Verb. dargestellt; Krystalle aus A., F. 106—107°; $[\alpha]_D^{10} = 61,3^\circ$ ($c = 5,398$ in Chlf.), $57,3^\circ$ ($c = 1,622$ in A.). Zur Darst. des sauren *d*-Bornylfumar säureesters kocht man 20 g des neutralen Esters in 70 ccm A. mit 40 ccm alkoh. NaOH (1 ccm = 0,0512 g NaOH) und 30 ccm W. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Platten aus Bzl., F. 117—118°; $[\alpha]_D^{15} = 47,3^\circ$ ($c = 5,678$ in Chlf.). Durch Oxydation mit KMnO_4 erhält man deutlich rechtsdrehende Weinsäure. (Pro-

ceedings Chem. Soc. 23. 188. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1215—28. Juli.
London. BIRKBECK College.)

FRANZ.

Hermann Leuchs u. Wilhelm Manasse, *Über die Isomerie der Carbäthoxylglycylglycinester*. (Vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1097; 36. 2096; LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 861; C. 1902. I. 909; 1906. I. 1335.) Die ungewöhnliche Beständigkeit der durch Verseifung des Esters gebildeten Glycylglycin-N-carbonsäure läßt vermuten, daß diese S. nicht die eigentliche Glycylglycin-N-carbonsäure ist, sondern, daß bei der Verseifung der α -Säure durch die Wrkg. des Alkalis eine Isomerisierung zur Dicarbonsäure der β -Reihe erfolgt sei. Die Vff. nehmen an, daß dabei die in der Mitte befindliche Lactamgruppe $\text{CO}\cdot\text{NH}$ in $\text{C}(\text{OH})\text{:N}$ umgelagert wird, und studierten zum Beweis dafür eine Anzahl N-substituierter Carbäthoxylglycylglycinester. Beim Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycinester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (I.), ist eine derartige Umlagerung ausgeschlossen, daher wird er durch Alkali nicht allein verseift, sondern gleichzeitig wird das am N sitzende Carboxyl abgespalten und Peptid gebildet (wahrscheinlich entsteht zuerst eine N-Carbonsäure, die leicht CO_2 abspaltet und so als N-Carbonsäure eines richtigen Peptids erscheint). Darauf kann sich eine *Synthese* von solchen *Peptiden* gründen, in denen in γ -Stellung zum endständigen NH_2 eine durch Alkyl oder Aryl substituierte Iminogruppe sich befindet.

Bei dem zum obigen Ester stellungsisomeren Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycinester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (II.) gestattet die darin enthaltene Gruppe $\text{CO}\cdot\text{NH}$ eine Umlagerung; bei der Verseifung entsteht eine starke zweibasische S., die nicht CO_2 abspaltet, aber (gleichwie ihre Derivate) durch leichte Anhydridbildung charakterisiert ist; durch Alkali wird die Anhydridbindung wieder aufgespalten. Der Ester der nun entstehenden S. ist verschieden vom ursprünglichen Ester II., er gehört nach seiner leichten Anhydridbildung der β -Reihe an. Die Vff. bevorzugen für ihn Formel III. Große Ähnlichkeit mit dieser Formel zeigt die Formel des N-Phenylglycin-N-carbonsäureanhydrids (IV.); es entsteht aus Carbäthoxyl-N-



phenylglycylchlorid unter Abspaltung von Äthylchlorid; die Abspaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ erfolgt bei der phenylierten Verb. leichter als bei dem nicht substituierten Säurechlorid. Auch alkoh. NH_3 scheint den α -Diester zu einem Esteramid der β -Reihe zu isomerisieren, das identisch ist mit dem Amid, welches aus dem Lactonester der β -Reihe erhalten wird, $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{:NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (V.). Diese Tatsache

gibt eine weitere Stütze für die angenommene Formel der Lactonsäure, da in diesen Fällen bisher stets zuerst das C-Carbäthoxyl mit NH_3 reagierte und das N-Carboxyl für die Anhydridbildung übrig blieb. Die Beständigkeit der β -Glycyl- und β -N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäure rührt wahrscheinlich davon her, daß durch die Anordnung der Doppelbindungen im Molekül die Substanz zu einer starken zweibasischen S. wird, welcher die Beständigkeit des N-Carboxyls eigentümlich ist.

Nach alledem scheint die Isomerie des Carbäthoxylglycylglycinesters und der davon abstammenden Körper als eine solche selbständiger Lactam- und Lactimformen erwiesen; doch hat bei ihnen die übliche Auffassung als Pseudomerie mit stabilen und labilen Modifikationen keine Geltung.

Experimenteller Teil. N-Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycinäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (I.); zur Darst. verwandelt man 50 g Carbäthoxylglycin mittels Thionylchlorid in das Chlorid, nimmt dieses mit 150 ccm absol. Ä. auf und trägt in eine konz. Lsg. von 122 g N-Phenylglycinester in trockenem Ä. unter Kühlung ein.

$N(C_6H_5)_2CH_2CO(OH)$: $NCH_2CO_2C_6H_5$; aus dem Ag-Salz der N-Phenylglycylglycin-N-carbonsäure der β -Reihe mit Ä. und Äthyljodid. Prismen oder gestreifte Tafeln (aus Lg. oder W.), F. 105–106° (korr. 107°), sl. in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl., Eg., l. in A. und Ä., swl. in Lg. und W., gibt beim Erhitzen auf 220° oder beim Kochen mit alkoh. HCl N-Phenylglycylglycinäthylester-N-carbonsäurelacton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3235–49. 20/7. [8/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, *Über die Minusrotation der Mannose*. Verss. außer der bekannten, minusrotierenden Modifikation der Mannose (α_D der frisch bereiteten wss. Lsg. –13,6°, nach 24-std. Stehen +14,25°) eine multirotierende Form mit α_D größer als +14,25° zu erhalten, verliefen erfolglos; immerhin gelang es, aus einem Mannosesirup, der einige Std. auf 105–110° erhitzt war, durch Übergießen mit CH_3OH , schnelles Abkühlen u. Zufügen von etwas Ä. unter stetem Rühren ein krystallinisches Pulver zu erhalten, dessen wss. Lsg. sofort $\alpha_D = +14,2^\circ$ zeigte. Nach 24-std. Stehen im Exsiccator war dies Präparat wieder in die minusrotierende Modifikation übergegangen. — Messungen der Drehungsänderung der minusrotierenden Mannose in wss. und in wss.-alkoh. Lsg. ergaben, daß die Drehungsänderung bedingende, partielle Umsetzung in eine andere Modifikation wie eine monomolekulare Rk. verläuft, und daß die Umsetzungsgeschwindigkeit größer ist in wss., als in alkoh.-wss. Lsg. — Beim Schütteln von Mannose mit Dimethylsulfat und Kali resultiert das bekannte α -Methylmannosid; β -Methylmannosid konnte nicht erhalten werden. (Chemisch Weekblad 4. 511 bis 514. 3/8.)

HENLE.

D. M. R. Zimmermann, *Ein Celluloseperoxyd?* Die Baumwolle und alle Pflanzenfasern treten in ähnlichem, wenn auch schwächerem Maßstabe als Seide und Wolle mit gewissen ungesättigten chemischen Verbb. in lose Bindung. So werden unterchlorige und schweflige S. von der Baumwolle zurückgehalten und können nur durch chemische Eingriffe entfernt werden, besonders dann, wenn die Baumwolle vorher mit Türkischrotöl oder Oleinseife etc. behandelt wurde. Dann wird die unterchlorige S. erst durch eine Behandlung mit Disulfit, Spülen mit W. und nachfolgendes Säuern oder durch Kochen mit Soda und Seife beseitigt. Aus diesen Beobachtungen heraus kann Vf. nicht recht an ein Celluloseperoxyd bei CROSS u. BEVAN (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 570; C. 1907. I. 1537) glauben. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1280. 26/7. [13/4.])

BLOCH.

P. Walden, *Zur Darstellung aliphatischer Sulfo-cyanide, Cyanide und Nitro-körper*. Die genannten Verbb. sind von großer Bedeutung für physikalisch-chemische Unterss. (P. WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 43. 54. 58. 59; C. 1906. I. 536. 1648; II. 483; 1907. I. 1379). Der Vf. stellt sie auf relativ billige und einfache Weise dar, indem er Dimethyl-, bzw. Diäthylsulfat bei niedriger Temperatur mit konz., wss. Lsgg. der Alkalicyanide, bzw. -rhodanide und -nitrite zusammenbringt.

1. Darst. von Methyl- u. Äthylrhodanid. 1 Mol. trockenes KSCN wird in 50 g W. gel., zu der k. Lsg. in etwa 3 Abständen 1 Mol. Dimethylsulfat gegeben. — Der Prozeß wird durch starkes Schütteln gefördert, wobei Kühlung zu empfehlen ist. Hierauf wird die Fl. nach kurzem Erwärmen im sd. Wasserbade in den Scheidetrichter gebracht. Die obere, ölige Schicht stellt das Methylrhodanid dar, das mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert wird. Ausbeute ca. 80%. — Äthylrhodanid entsteht auf dieselbe Weise aus 1 Mol. KSCN in 50 g W. und 1 Mol. Diäthylsulfat. Ausbeute 87%. — 2. Darst. von Aceto- und Propionitril. Man löst 1 Mol. gepulvertes KCN in 50–60 g W., gibt dazu in 3 Portionen 1 Mol. Dimethylsulfat unter starkem Schütteln und Kühlung in Eiswasser. Durch gebrochene Dest. der milchigen Fl.

im sd. Wasserbade werden ca. 41 g wss. Acetonitril erhalten. Die zurückbleibende *Lsg.* wird nochmals mit 1 Mol. KCN versetzt und vorsichtig erwärmt. Es gehen nochmals ca. 40 g Acetonitril über. — *Propionitril* wird in analoger Weise aus KCN und Diäthylsulfat dargestellt, wobei äußere Wärmezufuhr nötig ist. — 3. *Näsmethan* erhält man durch Lösen von 1 Mol. KNO_3 in 30 g W. und vorsichtigen Zusatz von 1 Mol. Dimethylsulfat. (Schütteln und Kühlen!) Hierauf erfolgt nochmals Zusatz von 1 Mol. KNO_3 . Durch erneutes Schütteln verschwindet das oben schwimmende Dimethylsulfat. Ausbeute 50—57%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3214—17. 20/7. [29/6.] Riga. Polytechnikum.)
BLOCH.

R. Ciusa und C. Agostinelli, *Über die Additionsprodukte der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen stickstoffhaltigen aromatischen Substanzen.* (Gaz. chim. ital. 37. II. 1—5. — C. 1907. I. 1537.)
ROTH-Cöthen.

W. Nover, *Über Anilinschwarz.* Bemerkung zu R. WILLSTÄTTERS Mitteilung I. (S. 393; vgl. auch NOVER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 288; C. 1907. I. 802) dahin gehend, daß Vf. lange vor WILLSTÄTTERS vorläufigen Mitteilungen Emeraldin durch gelinde Oxydation des p-Aminodiphenylamins in reinem Zustande hergestellt und nachgewiesen hatte, daß das *Emeraldin* ein Polymerisationsprod. des Phenylchinondiimins ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3389. 20/7. [6/7.] Magdeburg.)
BLOCH.

A. Chwala, *Über eine Reaktion des Phenylcarbylamins.* (Vorläufige Notiz.) Bei der Einw. von Cl_2 auf Anilin unter Zusatz von A. und NaOH entstehen neben Phenylcarbylamin noch Formaldehyd, Ameisensäure, Diphenylformamidin etc. *Phenylcarbylamin* reduziert unter geeigneten Bedingungen Sublimat glatt zu Kalomel. Eine alkoh. Phenylcarbylaminlg. wird unter Umrühren so lange mit einer alkoh. Sublimatlg. versetzt, als noch ein Nd. entsteht. Das Gewicht des mit h. W. gut gewaschenen, reines Kalomel darstellenden Nd. ist ein direktes Maß für den Phenylcarbylamingehalt. Reine Phenylcarbylaminlg. reduziert Sublimat zu Kalomel noch in einer Verdünnung von 1 : 350000. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1366 bis 1367. 9/8. [8/6.] Wien.)
BLOCH.

E. Tassilly und J. Leroide, *Jodogujacol.* Vf. gelangen zu einem kristallisierten Monojodgujacol durch Behandlung des Acetyl- oder Benzoylgujacols mit J und HgO in Ggw. von W. entziehenden Mitteln, besonders Essigsäureanhydrid. Bei Anwendung des freien Phenols erhält man schlechte Ausbeuten. Jodierung in alkal. Lsg. führt auch nicht zu einheitlichen Substanzen. *Acetyljodogujacol.* Man löst auf dem Wasserbade 100 g Acetylguajacol in 500 g CCl_4 und 50 g Essigsäureanhydrid, fügt nach und nach unter häufigem Umschütteln 200 g J u. 100 g MgO hinzu, so daß die Operation in 9 Stdn. beendet ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit W. und einer verd. Lsg. von Natriumdisulfat ausgewaschen. Das nochmals mit W. gewaschene Filtrat wird von jenem getrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand erstarrt kristallinisch u. liefert aus A. das Reaktionsprod. in Krystallen, F. 74°. Durch Behandlung mit NaOH und Fällung mit HCl resultiert das *Jodogujacol*, das aus A. in Nadeln oder großen Krystallen, F. 88°, gewonnen wird. Das *Benzoyljodogujacol*, F. 80—81°, wie die Acetylverb. erhalten, liefert durch NaOH u. HCl dasselbe Jodogujacol. Letzteres ist ll. in k. W., noch leichter in h. W., ebenso ll. in organischen Lösungsmitteln und flüchtig mit Wasserdampf. Das J steht in p-Stellung zur OH-Gruppe, da das p-Nitrogujacol durch Ersatz der NO_2 -Gruppe durch J dasselbe Jodgujacol liefert. Durch Methylierung des Jodogujacols entsteht Jodoveratrol, F. 34—35°, das

auch aus dem Veratrylamin, 1,2,4 C₆H₃(OCH₃)₂(NH₂), erhalten wird, also die entsprechende Konstitution besitzt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 400—3. Juli.)

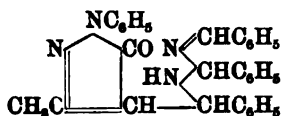
LÖB.

G. Ortoleva, *Über eine neue Verbindung, die man bei Einwirkung von Jod auf Benzaldehydhydrason in Pyridinlösung erhält.* (Gas. chim. ital. 37. II. 71—82. — C. 1907. II. 456.)

ROTH-Cöthen.

Mario Betti, *Über eine spontane Oxydation bei Gegenwart von Hydramiden.* Vf. hat festzustellen gesucht, ob, wie Benzaldehyd, auch andere Aldehyde die Oxydation des *Methylphenylpyrazolons* in ammoniakal. A. zu *Rubazonsäure* (vgl. Gas. chim. ital. 36. II. 427; C. 1906. II. 1617) bedingen. Die Verss. mit *Salicyl-, Anis-, Zimt-, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal* und anderen aromatischen Aldehyden ergaben das gleiche Verhalten wie Benzaldehyd. Noch günstiger als diese Aldehyde wirkten die entsprechenden *Hydramide* (z. B. auch *Hydrobenzamid*), während bei den Aldehydpyrazolonen (so auch beim *Benzalbispyrazolon*) behufs B. der Rubazonsäure ein längeres Erhitzen erforderlich war. Auch weitere Verss. mit aliphatischen Aldehyden erwiesen, daß die Oxydation zu Rubazonsäure um so leichter u. schneller eintritt, je größer die Neigung der Aldehyde ist, Hydramide zu bilden. So wirken *Acet-, Propion-, Valer- und Önanthaldehyd* etc., von denen Hydramide unbekannt sind, gar nicht oder nur sehr langsam; *Formaldehyd* dagegen, der das hydramid-ähnliche Hexamethylentetramin gibt, verhält sich in dieser Beziehung wie aromatische Aldehyde. Zusammenfassend kann man daher sagen, daß behufs Oxydation zur Rubazonsäure die Ggw. solcher Aldehyde erforderlich ist, die mit NH₂-Verbb. vom Typus RCH : NX unter O-Abspaltung in Form von W. geben, während Aldehyde, die ohne O-Abspaltung Additionsverbb. der Formel RCH(OH)(NH₂) liefern, ohne

Einfluß sind. Verss. mit Hydrobenzamid zeigen weiter die Notwendigkeit der Ggw. von W. zur Oxydation, da z. B. Lsgg. von Pyrazolon und Hydrobenzamid in wasserfreiem Bsn. oder Chlf. nur *Hydrobenzaminopyrazolon*, C₁₁H₁₀ON₂, nebenstehender Formel, F. 125°, bildeten. Die eigent-



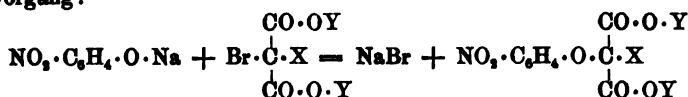
liche Rolle der aromatischen Hydramide bei der Oxydation bedarf noch der Aufklärung. (Gas. chim. ital. 37. II. 91—99. 27/7. [April.] Florenz. Inst. f. höhere Studien.)

ROTH-Cöthen.

W. Oechsner de Coninck, *Beobachtungen über Natriumsalicylat.* (Vgl. S. 48 und 327.) 10 ccm W. lösen bei 15° 6,45 g Na-Salicylat. Eine 5%ig. Na-Salicylatlösung hat D₁₅ 1,0445; eine 10%ig. Lsg. D₁₅ 1,0840. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 651—52. 15/7. [7/5.*] Montpellier.)

HENLE.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LXX. Nitrophenoxymalonsäureester.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3854; C. 1907. I. 94.) Es werden 18 Kombinationen der Nitrophenoxyreste mit Malonsäurederivaten beschrieben; der Verkettungsvorgang:



führte in 16 Fällen zu normalen Umsetzungsprodd. Abspaltung von Nitrophenol, bzw. Auftreten von ungesättigten Verbb. wurde nicht beobachtet. In den Fällen, in denen die Umsetzung quantitativ nur ungenügend eingetreten war, wurden die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen. — Die Na-Phenolate wurden in der bekannten

Weise dargestellt und konnten in sd. Xylollsg. verwendet werden; für die K-Phenolate ist Toluol das geeignete Lösungsmittel. — Um die Verkettungshindernisse kennen zu lernen, wurden in sd. Bzl., Toluol und Xylol in verschiedenen Konzentrationen der bromierten Ester die Zeiten der Einw. variiert. Die Ergebnisse (Umsatzprozente) wurden in einer dynamischen Tabelle (s. Original) zusammengestellt. Für $X = C_2H_5$, $Y = CH_3$, bzw. C_2H_5 ließen sich in der o-Kombination die Endprodd. nicht analysenrein gewinnen. Im allgemeinen äußert sich der Einfluß der Reste Y bei sonst gleichen Bedingungen verhältnismäßig am geringsten, während der der Reste X sehr groß ist. Für die Phenole gilt die bereits bekannte Reihe $m > p > o$. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Brommalonsäure. Dimethylester, $CHBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Kp_{15} 112,5—113°. — **Diäthylester**, $C_7H_{11}O_4Br$, Kp_{25} 150—152°. Die Alkylmalonsäureester wurden teils nach dem CONRADISCHEN Verf. mittels Na-Alkoholat, teils nach dem MICHAELSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 72, 552; C. 1906. I. 745) mittels Ätskali dargestellt, und aus diesen durch Bromierung die entsprechenden Monobromverbb. gewonnen. — **Methylbrommalonsäure. Dimethylester**, $CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Öl, Kp_{16} 101°. — **Diäthylester**, $C_{10}H_{17}O_4Br$, Kp_{16} 115—116°. — **Äthylmalonsäure. Dimethylester**, $C_5H_8 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Öl, $Kp.$ 178—179°, D_4^0 1,104 (bezogen auf den luftleeren Raum). — **Äthylbrommalonsäure. Dimethylester**, $C_7H_{11}O_4Br$, Öl, Kp_{16} 111°. — **Diäthylester**, $C_9H_{13}O_4Br$, Kp_{16} 115—119°.

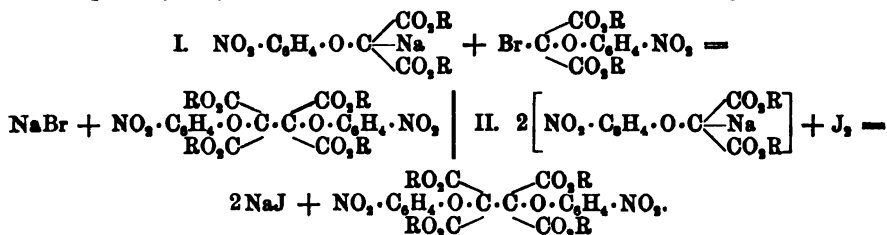
o-Nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$, aus o-Nitrophenolnatrium u. Brommalonsäuredimethylester in sd. Xylol erhalten. Nadeln aus Methylalkohol, F. 123°; ll. außer in k. Methylalkohol. — **Diäthylester**, $C_8H_9O_5N$, $N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, mittels des Na-Salzes in sd. Xylol oder des K-Salzes in sd. Bzl. aus dem Bromester gewonnen. Nadeln aus Bzl., F. 116—118°. — **o-Nitrophenoxymethylmalonsäure. Dimethylester**, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Gelbliche Tafeln aus Bzl., F. 75—76°, ll. in Chlf., Essigester, weniger l. in A., Ä., Lg., Eg. — **Diäthylester**, $C_{14}H_{17}O_7N$, gelbbraune Täfelchen aus Methylalkohol, F. 118—119°; unl. in W., wl. in A., Ä., Lg., Eg., ll. in Bzl., Chlf. — **m-Nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester**, $C_{11}H_{11}O_7N$, gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 100°. — **Diäthylester**, $C_{13}H_{15}O_7N$, Blättchen, F. 78°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in A., Ä., Lg., Eg. — Beim Verseifen des Esters mittels HCl entsteht unter CO_2 -Abspaltung die **m-Nitrophenoxyessigsäure**, $C_6H_4O_5N$; Nadeln aus W., F. 152—153°. — **m-Nitrophenoxymethylmalonsäure. Dimethylester**, $C_{11}H_{11}O_7N$, schwach gelbe Prismen aus Bzl., F. 94°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., Lg., A., Eg. — **Diäthylester**, $C_{14}H_{17}O_7N$, sähes Öl, Kp_{16} 210 bis 212°. — **m-Nitrophenoxyäthylmalonsäure. Dimethylester**, $C_{13}H_{15}O_7N$, mittels des K-Salzes in Toluol dargestellt. Gelbe Tafeln aus Methylalkohol, F. 95—96°, Kp_{25} 234—236° unter geringer Zers.; ll. in Ä., Methylalkohol, Bzl., Eg., wl. in A. und Lg. — **Diäthylester**, $C_{16}H_{19}O_7N$, gelbliches, dickes Öl; Kp_{25} 218°.

Der **p-Nitrophenoxymalonsäuredimethylester**, $C_{11}H_{11}O_7N$, wird durch Erhitzen von Chlormalonsäuredimethylester u. p-Nitrophenolnatrium auf 150—170° oder aus Brommalonsäuredimethylester u. dem Na-Salz in sd. Xylol erhalten; hellgelbe, scheinend monokline Prismen oder gelbstichige Nadelchen, F. 101°, Kp_{15} 221—222°; wl. in Ä., Lg., l. in Methylalkohol, A., Bzl., ll. in Chlf., Eg.; wird von wss. Alkalien gelb gefärbt. — Na-Salz, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CNa(CO_2 \cdot CH_3)_2$ oder $Na \cdot O \cdot N(:O) : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$, aus dem Ester in Xylol durch methylalkoh. Na-Methylat erhalten; braungelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen, wird beim Liegen citronengelb, löst sich mit gelber bis gelbroter Farbe in Methylalkohol und A. — **p-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester**, $C_{11}H_{11}O_7NBr$; aus dem Ester und Brom bei 170°. Gelbstichige Nadeln oder vierseitige Tafeln aus Methylalkohol, F. 112°; wl. in Lg., Ä., l. in A., Bzl., ll. in Chlf., Eg. — Die aus dem Dimethylester durch konz. wss. KOH gewo-

nene *p*-Nitrophenoxymalonsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, kristallisiert aus Ä. in Nadeln, sintert bei 160° und spaltet bei $168\text{--}170^\circ$ CO_2 unter B. der *p*-Nitrophenoxyessigsäure ab; wl. in Lg., Bzl.; l. in Eg., Methylalkohol, A., W., ll. in Ä., Eg. — *p*-Nitrophenoxyessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$, Krystalle aus Methylalkohol, F. $183\text{--}184^\circ$. — Äthylester, F. $75\text{--}76^\circ$, Kp_{15} . $203\text{--}206^\circ$; läßt sich nicht bromieren. — Bei der Zers. des aus der S., Br u. P erhaltenen Säurebromids mittels Methylalkohol werden hellgelbe, halogenhaltige Prismen vom F. $89\text{--}90^\circ$ erhalten, bei denen das Br in den Benzolkern eingetreten ist. — *p*-Nitrophenoxymalonsäurediäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 86° ; Kp_{15} . $241\text{--}242^\circ$ unter geringer Zers.; wl. in Lg., Ä., l. in Methylalkohol, A., Bzl., ll. in Chlf., Eg. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Braungelbes Krystallpulver, verpufft beim Erhitzen, wird beim Liegen heller; l. in Alkoholen mit roter Farbe. — *p*-Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NBr}$. Nadeln oder vierseitige Tafeln, F. 95° ; wl. in Lg., Ä., l. in Methylalkohol, A., Bzl.; ll. in Chlf., Eg.

p-Nitrophenoxymethylmalonsäure. Dimethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Bzl., F. 174° ; ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Methylalkohol, A., Ä., Lg. — Diäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. $141\text{--}142^\circ$; ll. in Aceton, Bzl., Eg., wl. in A., Ä., Lg. — *p*-Nitrophenoxydiäthylmalonsäure. Dimethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. $173\text{--}174^\circ$; ll. in Bzl., Chlf., wl. in Alkoholen, Ä., Lg., Eg. — Diäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 142° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3134—50. 20/7. [10/6.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

G. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LXXI. Bisnitrophenoxymalonsäureester, Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureester und unerwartete Isomeriefälle bei ersteren*. Im Anschluß an die im vorstehenden Referate beschriebene Darst. von Mononitrophenoxymalonsäurederivaten wurde die analoge Umsetzung zwischen o-, m- u. p-Nitrophenol und Dihalogenmalonsäureestern (CH_2 und C_2H_4) durchgeführt (vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 487; C. 97. I. 740; CURTISS, Journ. Americ. Chem. Soc. 16. 695; C. 97. II. 568). Es wurden in allen 6 Kombinationen die *Bisnitrophenoxymalonsäureester* erhalten. Die Ausbeuten in der o-Reihe waren indes trotz weitgehender Umsetzung sehr gering. — Es wurde versucht, von den in dem vorstehenden Ref. beschriebenen p-Mononitrophenoxymalonsäureester zu den *Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureestern* nach 2 Methoden zu gelangen:



Der Prozeß I ließ sich in Xylol-Lsg. realisieren, aber mit nur geringer Ausbeute an normalem Verkettungsprodukt trotz hochprozentiger Umsetzung. Der Prozeß II lieferte nicht das n. Prod., sondern ebenso wie der Prozeß I. in alkoh. Lsg. ausschließlich, in Xylol teilweise die *Bisnitrophenoxymalonsäureester*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$. Als Nebenprodd. wurden je nach den Bedingungen die Ausgangsester oder die Spaltungsprodd.: *Bisnitrophenoxyessigsäureester*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, erhalten. Die B. von Disubstitutionsprodd. des *Acetylentetracarbonsäureesters* stößt also auf Schwierigkeiten, die sich auch bei dem Vers. zeigten, den Ester mit p-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.) und Na (2 Mol.) umzusetzen. Es entsteht neben dem Monosubstitutionsprod. das Dinitrostilben als Auswuchsprod. (s. u.).

Die *Bis-p-nitrophenoxymalonsäureester* treten in zwei isomeren Formen auf, die als *Bisester A* (hochschmelzend) u. *Bisester B* (niedrigschmelzend) unterschieden werden, da für sie zurzeit keine befriedigenden „Formeln“ aufgestellt werden können. Der Vf. diskutiert, da „physikalische“ Isomerie nicht vorzuliegen scheint, Formeln, denen die „Lactontautomerie“ von WISLICENUS zugrunde gelegt ist; auch kann ein besonderer Fall von Stereoisomerie vorliegen. — Die beiden Ester lassen sich nicht ineinander überführen, hängen aber genetisch durch ihre gemeinsame Muttersubstanz, die Bisnitrophenoxymalonsäure, zusammen. — Zu ihrer Charakterisierung kann ihr Verhalten gegen alkoh. Alkalien dienen. Die A-Form ist etwas leichter verseifbar als die B-Form. Bei der Verseifung der A-Form mit einer ungenügenden Menge Alkali entsteht nicht das Salz eines sauren Esters, sondern die Verseifung geht bis zur zweibasischen Säure; der unverseifte Rest ist nicht mehr A-Ester, sondern der sich langsamer verseifende B-Ester.

Bis-o-nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, aus o-Nitrophenolnatrium und Dibrommalonsäuredimethylester in sd. Xylol erhalten. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 131° , wl. in Holzgeist, sonst ll. — *Diäthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2$, analog dem Dimethylester aus Dibrommalonsäurediäthylester gewonnen. Gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 119° . — *Bis-m-nitrophenoxymalonsäure. Dimethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$. Gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 100° ; zers. sich bei der Dest. im Vakuum. — *Diäthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$. Gelblich-weiße Prismen, F. 72° ; zers. sich bei der Dest. im Vakuum.

Chlorbrommalonsäuredimethylester, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{ClBr}$, nach Analogie des Diäthylesters von CONRAD u. BRÜCKNER dargestellt. Blättrige Krystalle aus Methylalkohol, F. $40-42^\circ$; ll. in Chlf., A., Ä., Eg., wl. in Lg. — *Bis-p-nitrophenoxymalonsäuredimethylester*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. Der A-Ester wird aus p-Nitrophenolnatrium und Chlorbrom-, bzw. Dibrommalonsäuredimethylester in sd. Xylol gewonnen. Kocht man das Na-Salz mit Nitrophenoxybrommalonsäureester in Xylollsg., oder leitet man in die methylalkoh. Lsg. der Bisnitrophenoxymalonsäure HCl ein, so erhält man ein Gemisch von A- u. B-Ester, die durch Krystallisation aus Methylalkohol getrennt werden. — *A-Ester*. Vierseitige, schiefwinklige Tafeln aus Methylalkohol, F. 175° ; swl. in Lg., wl. in Methylalkohol, A., Bsl., ll. in Chlf., Eg. — *B-Ester*. Nadeln, F. 136° ; im allgemeinen leichter l. als die A-Form, destilliert im Vakuum unter teilweiser Zers. — Beide Ester werden leicht verseift und geben dieselbe Bisnitrophenoxymalonsäure, bzw. Bisnitrophenoxyessigsäure; sie werden in A. durch FeCl_3 nicht gefärbt, geben mit wss.-alkoh. Alkalien eine Gelbfärbung, die durch Säuren wieder verschwindet. — Eine direkte Umlagerung der beiden Ester ineinander ließ sich nicht erzielen. — Beim Kochen des B-Esters mit wss. HCl entsteht die Bisnitrophenoxyessigsäure, bzw. ihr Methylester. — Eine teilweise Umwandlung des A-Esters in den B-Ester findet beim Vermischen einer Acetonlsg. des Esters mit Na-Methylat statt; als Nebenprod. tritt hierbei die Bisnitrophenoxyessigsäure auf.

Als abnormes Verkettingsprod. tritt der Bisnitrophenoxymalonsäuredimethylester neben anderen Prodd. bei folgenden Prozessen auf. Die A-Form wird neben *Bis-p-nitrophenoxyacetylenetetra-carbonsäuretetramethylester* (s. u.) beim Kochen von p-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester mit Natriumnitrophenoxymalonsäuredimethylester für sich allein oder in Xylollsg. erhalten; der A-Ester allein entsteht bei der Umsetzung beider Verbb. in Aceton. — Die Trennung des bei dieser Rk. erwarteten *Dicarbintetra-carbonsäuretetramethylesters*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, von dem Bisester kann, wie besondere Verss. ergaben, durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. (Kp. $70-80^\circ$) oder durch fraktionierte Dest. im Vakuum erfolgen. — Zum Nachweis der Dicarbinester eignet sich auch das *Tetraamid*, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2\text{C} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2$, das durch Kochen des Esters mit Anilin gewonnen wird; Prismen und Nadeln aus Oxalsäureäthylester; erweicht bei 264° ; schm. bei 270° .

unter Zers.; unl. in den üblichen Solvenzien. — Erfolgt die Umsetzung des Na-Salzes mit dem Bromester in methylalkoh. Lsg., so werden neben dem p-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester die beiden Biester A und B, sowie der *Bisnitrophenoxyessigsäuredimethylester* (s. u.) erhalten. — Läßt man auf die Na-Verb. des p-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylesters Jod in absol. Ä. einwirken, so entstehen neben dem Bisnitrophenoxyessigsäuredimethylester die beiden Biester. — Bei der Umsetzung von p-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester mit Na-Methylat in Methylalkohol wird neben dem A-Ester das n. Substitutionsprod., der *p-Nitrophenoxy-methoxymalonsäuredimethylester*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, gewonnen; Blättchen aus niedrig sd. Lg., F. 65–67°; Kp_{11} . 188°; wl. in Lg., ll. in Eg.

Bis-p-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. *A-Form*. Nadeln oder sechsseitige Tafeln aus A., F. 144°; wl. in Lg., l. in Methylalkohol, A., Bzl., Eg. — *B-Form*. Weiße, schwach gelbstichige Nadeln aus A., F. 119°; Trennungsmittel Ä.; verhält sich beim Erhitzen unter 20 mm wie die B-Form des Methylesters. — Der A-Ester wird aus Dichlormalonsäureester und p-Nitrophenolnatrium bei 200°, sowie aus Chlorbrom-, bezw. Dibrom- oder Nitrophenoxybrommalonsäureester und p-Nitrophenolnatrium in sd. Xylol erhalten. — Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Bisnitrophenoxy-malonsäure, bei der Umsetzung von Nitrophenoxybrommalonsäureester mit Nitrophenoxy-malonsäureester in Ggw. von Na-Alkoholat, sowie bei der Einw. von Jod auf das Na-Salz des Nitrophenoxy-malonsäureesters in absol. Ä. entsteht ein Gemisch von A- u. B-Ester. — Aus Nitrophenoxybrommalonsäureester und Na-Nitrophenoxy-malonsäureester in sd. Xylol wird neben dem A-Ester der *Bisnitrophenoxyacetylentetracarbonsäureester* (s. u.) gewonnen.

Die aus ihrem Ester durch wss. KOH dargestellte *Bis-p-nitrophenoxy-malonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$, wird aus Ä. durch Lg. in rhomboedrischen Krystallen gefällt; wl. in k. W., Lg., Chlf.; l. in Eg. unter Zers.; ll. in Methylalkohol, A., Ä.; geht beim Erhitzen auf 127–129° unter CO_2 -Abgabe in die *Bis-p-nitrophenoxyessigsäure* über, die auch beim Eindampfen oder Kochen der wss. Lsg. der Malonsäure entsteht. — $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$. Weißer voluminöser Nd., färbt sich beim Trocknen gelb, ll. in W. mit gelber Farbe, wl. in Methylalkohol und Ä., verpufft beim Erhitzen. — Bei der Umsetzung des Na-Salzes mit CH_3J in Bzl. oder Xylol entsteht in geringer Menge der *Bisnitrophenoxyessigsäuredimethylester*, der in etwas größerer Menge aus dem A-Ester der obigen Malonsäure, K-Methylat und CH_3J in Methylalkohol gewonnen wird. — Das Ag-Salz (flockiger, in NH_3 und HNO_3 l. Nd.) gibt mit CH_3J in sd. Bzl. die oben beschriebene A-Form des Bismethylesters. — *Bis-p-nitrophenoxyessigsäure*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Nadeln aus W., F. 188–189°; wl. in W., Lg., Bzl., l. in Eg., Chlf.; ll. in Methylalkohol, A., Ä., zerfällt bei längerem Erhitzen auf 195–200° unter CO_2 -Abgabe und B. von p-Nitrophenol. — Der *Methylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$, entsteht außer nach den oben erwähnten Methoden aus der S., Methylalkohol und HCl; prismatische Nadeln aus Methylalkohol, F. 146°; wl. in Ä., Lg.; l. in A., Eg., ll. in Chlf. — *Äthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 137°; wl. in Ä., Lg., l. in Methylalkohol, Eg., ll. in Chlf.

Bis-p-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäuretetramethylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_4$. Darst. s. o. Blättchen oder flächenreiche, abgestumpfte Pyramiden aus Bzl., F. 203°; wl. in Ä., Lg., l. in Methylalkohol, A., Eg.; ll. in Chlf. — *Tetraäthylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{N}_4$. B. s. o. Gelbstichige Nadeln aus A., F. 107–109°; ll. in Lg., Ä., l. in Methylalkohol, Eg., Bzl., ll. in Chlf. — Kocht man die aus Acetylentetracarbonsäuretetramethylester und Na-Methylat gewonnene Na-Verb. mit einer methylalkoh. Lsg. von p-Nitrobenzylchlorid, so scheidet sich das p-Dinitrostilben, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, neben NaCl aus. Aus dem Filtrat hiervon wird der *p-Nitrobenzylacetylentetracarbonsäuretetramethylester*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_4\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$,

gewonnen; gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 119—120°; unl. in Lg., l. in Bzl., ll. in Chlf., h. Methylalkohol und A. — Die Umsetzung zwischen dem Acetylenester, Nitrobenzylchlorid und 10%ig. Na-Methylat in Bzl. bei 120—130° (im Rohr) führt zu denselben Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3150—77. 20.7. [10/6.] Riga. Synth. Lab. d. Polytechnikums.) SCHMIDT.

O. Wallach, *Über sauerstoffhaltige Derivate des Sylvestrens*. Sauerstoffhaltige Verbb. der Sylvestrenreihe sind bisher noch nicht bekannt gewesen; Vf. hat daher versucht, solche darzustellen, und zwar nach dem von ihm ausgearbeiteten Verf. zum Ersatz von Halogen in halogenierten Terpenverbb. durch Hydroxyl (LIEBIGS Ann. 350. 153; C. 1907. I. 162). Schüttelt man (je 10 g) Sylvestrendichlorhydrat mit (500 ccm) heißer 2%ig. KOH 5 Stdn. lang, während welcher Zeit man die Fl. so warm erhält, daß sich das Chlorid nicht wieder fest ausscheiden kann, und destilliert dann mit Wasserdampf, so enthalten die flüchtigen Zersetzungsprodd. neben etwas KW-stoff wesentlich (etwa 70% der Theorie) das Terpeneol, während sich aus der alkal. Fl. mittels Chlf. das Terpin (etwa 25% der Theorie) ausziehen läßt. Letzteres, das *Sylveterpin*, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, durchsichtige Krystalle (aus Essigester), F. 135—136°, $[\alpha]_D^{20} = +27,43^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 8,12^\circ$, $t = 15^\circ$), ist in W. u. A. viel löslicher als die Terpene der Dipentenreihe. Das *Sylveterpineol*, $C_{10}H_{17}OH$, Kp. 210—214°, $D_{20}^{25} 0,924$, $n_D^{25} = 1,4822$, riecht intensiv, aber verschieden von den anderen Terpeneolen; beim Schütteln mit konz. HCl liefert es Sylvestrendichlorhydrat, mit 1%iger $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte ein Glycerin, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, fast farbloses, dickes Öl, Kp.₁₁ 165°, das bei weiterer Oxydation mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 ein aldehydartig riechendes, Silberlag. stark reduzierendes Öl liefert.

Spaltet man aus Sylvestrennitrosochlorid HCl ab und zerlegt das entstehende Oxim durch Kochen mit Oxalsäure, so erhält man ein eigenartig riechendes Keton, $C_{10}H_{16}O$, das *Sylvecarvon*; Semicarbazon, Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 175 bis 177°. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 230—32. 5/8. [8/6.]) Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

Ü. Wallach, *Über Nopinon* (mitbearbeitet von Arnold Blumann). Da von *Nopinon* außer dem Kp. keine physikalischen Konstanten bekannt sind, und mit Hilfe dieses Ketons sich interessante Synthesen erwarten lassen, so hat Vf. das Studium dieser Verb. aufgenommen. Als Ausgangsmaterial zur Darst. des *Nopinons* findet *Nopinsäure* Verwendung, deren Abscheidung aus den Oxydationslangen β -pinenhaltigen Terpentinsölen sich dadurch erfolgreich vereinfachen ließ, daß die Schwerlöslichkeit ihres Na-Salzes benutzt wurde. Man verfährt also vorteilhaft so, daß man 300 g der entsprechenden, frisch destillierten Terpentinsölfraction mit einer Auflösung von 700 g $KMnO_4$ und 150 g NaOH in 9 l W. schüttelt, nach beendeter Oxydation (in etwa 20 Min.) nicht angegriffenen KW-stoff abdestilliert, vom Braustein abfiltriert und das Filtrat unter Einleiten von CO_2 auf etwa 3 l eindampft; das nach dem Erkalten sich ausscheidende nopinsäure Na wird abgesaugt und umkrystallisiert. Die aus ihm frei gemachte Nopinsäure ist optisch-aktiv, $[\alpha]_D^{20} = -15,64^\circ$ (in Ä.; $p = 16,1^\circ$, $t = 17^\circ$), und zwar ist es gleichgültig, ob man amerikanisches oder französisches Terpentinsöl als Ausgangsmaterial benutzt; daraus läßt sich schließen, daß der in Betracht kommende KW-stoff in den beiden verschieden drehenden Ölen chemisch und physikalisch derselbe ist. Aus dem nopinsäuren Na kann man schnell und bequem Nopinon darstellen, wenn man eine Lsg. von je 10 g von ihm in 100 ccm h. W. mit einer Lsg. von 3 g $KMnO_4$ in 75 ccm W. mischt, dann ein Gemisch aus 2 g konz. H_2SO_4 u. 20 ccm W. hinzufügt u. alsbald nach Beginn der Oxydation Wasserdampf durch die Masse leitet; das unoxidiert

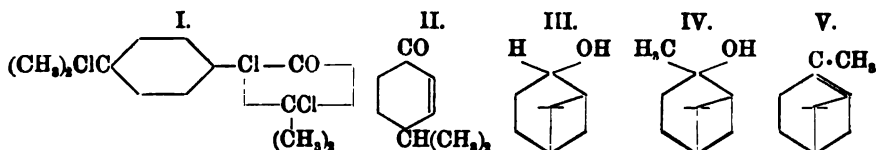
bleibende nopinsäure Salz gibt beim Ansäuern mit H_2SO_4 und abermaliger Dest. weitere Mengen weniger reinen Ketons. Reines *Nopinon* sd. konstant bei 209° und erstarrt im Kältegemisch zu einer etwas oberhalb 0° schm. Krystallmasse; D_{20}^{20} , 0,981, $n_D^{20} = 1,4787$, daher Mol.-Befr. 39,87, woraus sich für *Nopinon* (Mol.-Befr. ber. 39,51) ein Refraktionsincrement von 0,4 ergibt. *Nopinon* ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{18} = +18,48^\circ$; die Drehungsintensität nimmt in alkoh. Lsg. sehr zu, $[\alpha]_D = +37,27^\circ$ ($p = 12,36\%$, $t = 18^\circ$), was auf die Entstehung einer Verb. hindeuten scheint, während in anderen Lösungsmitteln (Ä., Bzl.) die Drehung geringer ist als in unverdünntem Zustande.

Sättigt man eine alkoh. Lsg. von *Nopinon* mit HCl , so kondensieren sich 2 Mol. des Ketons unter Wasseraustritt, 1 Mol. HCl lagert sich an die dabei entstehende Kohlenstoffdoppelbindung an, und ferner wird der Vierring in beiden vereinigten Molekülen unter HCl -Aufnahme gesprengt; das so entstehende *Trichlorid* (I.), $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{OCl}_3$, Krystalle (aus Ä.), swl. in k. Ä., zers. sich bei 148° , gibt schon bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln oder bei Digestion mit 1 Mol. Na-Äthylat HCl ab u. geht in ein *Dichlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{OCl}_2$, Nadeln (aus Ä.), F. $125-126^\circ$, über, das in Ä. und Ä. viel leichter l. ist, als das Trichlorid, durch Aufnahme von HCl aber wieder letzteres liefert. Durch Einw. von HBr auf *Nopinon* lassen sich den Chloriden analoge Bromverbb. darstellen.

Kocht man *Nopinon* längere Zeit mit verd. H_2SO_4 , so entsteht neben reichlichen Mengen mit Wasserdampf nicht flüchtiger Prodd. Δ^2 -*Isopropylhexanon* (II.); Semicarbazon, F. $183-184^\circ$; H_2S -Verb., F. 119° .

Wird *Nopinon* in feuchter äther. Lsg. mittels Na reduziert, so erhält man neben dem *Pinakon des Nopinons*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Krystalle (aus Ä.), F. $106-107^\circ$, Kp_{11} . $195-200^\circ$, einen leicht, aber nicht völlig erstarrenden Alkohol, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ (III), der sich durch Absaugen in einen festen und einen flüssigen Anteil zerlegen läßt. α -*Nopinol* (fest), weiße, leicht sublimierende, campherähnlich riechende Nadeln (aus Methylalkohol), F. 102° , Kp. $204-205^\circ$; $[\alpha]_D = -5,32^\circ$ (in Ä.; $p = 12,53\%$, $t = 18^\circ$). *Phenylurethan*, F. $131-132^\circ$. β -*Nopinol* (flüssig), dickflüssige M., die sich beim Prüfen mit Semicarbazid und bei Einw. von HCl als frei von *Nopinon* erwies; $[\alpha]_D = -15,03^\circ$ (in Ä.; $p = 13,15\%$, $t = 17^\circ$). *Phenylurethan*, F. $95-96^\circ$. Das feste Isomere bleibt bei mehrwöchiger Berührung mit verd. H_2SO_4 ganz unverändert, gegen ZnCl_2 ist es viel beständiger als β -*Nopinol*, aus dem beim Erwärmen mit diesem Reagens in wenig guter Ausbeute *Nopinonen*, C_9H_{14} , Kp. etwa 157 bis 160° , entsteht.

Nopinon liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid das tertiäre *Homopinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{OH}$ (*Methyl-1-nopinol*, *Pinenhydrat*) (IV.), verfilzte Nadeln (aus verd. Holzgeist), F. $58-59^\circ$, Kp. $204-205^\circ$, das campherähnlichen Geruch besitzt, sehr leicht flüchtig u. gegen KMnO_4 ganz beständig ist; $[\alpha]_D = -4,99^\circ$ (in Ä.; $p = 17,85\%$, $t = 18^\circ$). Da es auch als *Pinenhydrat* betrachtet werden kann, so sind die bei der Abspaltung von H_2O aus ihm entstehenden Prodd. von besonderem Interesse; es können sich dabei α - (gewöhnliches), β - (*Nopinene*) oder γ -*Pinene* (V.) bilden,



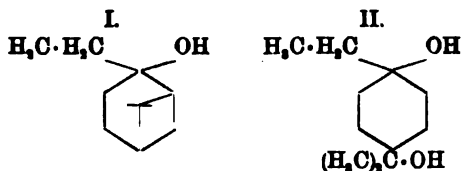
welch' letzteres sich voraussichtlich unter Sprengung des Vierringes sehr leicht umlagern wird. Beim Schütteln mit k. 5% ig. H_2SO_4 findet aber keine H_2O -Abspaltung, sondern B. von *cis-Terpinhydrat*, F. 117° , statt; ebenso wirkt k. wsa. Oxal-

und kalte Ameisensäurelösung. Erwärmt man dagegen Pinenhydrat mit etwa der doppelten Menge 85%ig. Ameisensäure, so bildet sich ein Gemisch von KW-stoffen, in dem *Terpinen* und *Terpinolen* sicher nachgewiesen wurden; wahrscheinlich ist aber auch *Dipenten* darin enthalten. Offenbar bildet sich auch hierbei zunächst Terpin, das dann die bekannten Abwandlungen erleidet. Die Verss. mit trocknen, H_2O -abspaltenden Mitteln, wie $ZnCl_2$, $KHSO_4$ und Natronkalk haben bisher nicht zu bestimmten Ergebnissen geführt.

Sättigt man eine Eisessiglg. von Homonopinol unter Abkühlen mit HCl und läßt einige Tage stehen, so erhält man *Dipentendichlorhydrat*. Bei Einw. von PCl_5 auf Homonopinol (in petroläther. Lsg.) wird die OH -Gruppe dieses A. durch Cl ersetzt; die entstehende, selbst im Vakuum nicht ganz unzerr. destillierende ($Kp.$ 95—105°) Verb. $C_{10}H_{11}Cl$, die mit Recht als *Pinenmonochlorhydrat* zu bezeichnen ist, ist aber nicht identisch mit dem für gewöhnlich so genannten, durch Anlagerung von 1 Mol. HCl an trocknes Pinen erhältlichen Chlorhydrat. Sättigt man das Prod. der Einw. von PCl_5 auf Homonopinol in Eisessiglg. mit HCl , so bildet sich reichlich *Dipentendihydrochlorid*; bei Einw. von Amylnitrit u. HNO_3 auf Homonopinychlorid scheidet sich ein wl., chlorhaltiges Nitrosat ab. Der bei Umsetzung des Chlorids mit Anilin entstehende, zunächst zwischen 179° und 190° ad. KW-stoff ist reich an *Dipenten*. Homonopinychlorid scheint danach ziemlich unbeständig zu sein und nicht nur zur HCl -Abspaltung, sondern auch zur Auflösung des Vierringes zu neigen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 232—50. 5/8. [8/6.*] Göttingen Univ.-Lab.)

HELLE

O. Wallach, *Über die Synthese höherer Homologer des Terpins und höherer homologer Terpene*. Wie Methylpinol (s. vorstehendes Ref.), so spaltet auch das durch Umsetzung von Nopinon mit Äthylmagnesiumjodid entstehende *Äthylpinol*, $C_{11}H_{20}O$ (I), Krystalle, F. 43—45°, $Kp.$ 219—223°, beim Erwärmen mit Ameisensäure W. ab, dabei *homologe Terpene*, die jedoch noch nicht näher untersucht sind, liefernd. — Wird Äthylpinol längere Zeit mit 5%ig. H_2SO_4 geschüttelt, so geht es in ein *homologes Terpinhydrat*, $C_{11}H_{20}O_2 + H_2O$ (II), durchsichtige Krystalle (aus Essigester), F. 75—76° (nach



vorherigem Erweichen), über. Der Vf. setzt die Verss. zur Gewinnung homologer Terpene fort. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 250—52. 5/8. [8/6.*] Göttingen Univ.-Lab.)

HELLE

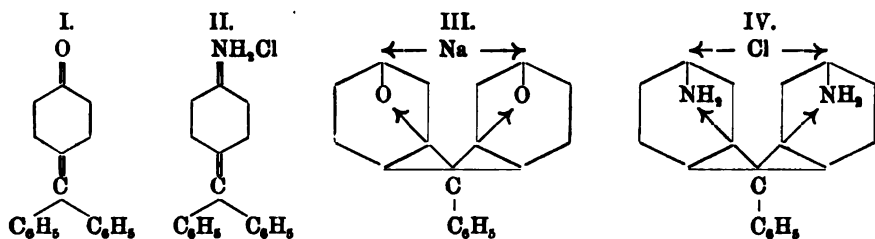
L. F. Kebler, *Synthetischer Campher*. Vf. bespricht amerikanische Patente, welche die Darst. von synthetischem Campher betreffen. (Amer. Journ. Pharm. 79. 349—56. Aug. Washington. Drug Lab.)

HAHN.

Adolf v. Baeyer, *Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols*. (Erste Abhandlung.) Angeregt durch seine früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1189. 3013; 36. 2774; 37. 597. 2848. 3191; 38. 569. 1156) gemeinschaftlich mit VILLIGER veröffentlichten Abhandlungen beginnt Vf. eine systematische Unters. der Triphenylcarbinolderivate in der Absicht, eine Grundlage für den Ausbau der wissenschaftlichen Farbstoffchemie zu gewinnen. Es werden zunächst diejenigen Derivate des Triphenylcarbinols und des Diphenylphthalids besprochen, welche in jedem Benzolkern nur eine Oxy- oder eine Aminogruppe enthalten, und welche als singuläre

Abkömmlinge bezeichnet werden. Als binäre und ternäre werden dann solche benannt, welche zwei oder drei Substituenten in einem Benzolkern enthalten.

Theoretischer Teil. Vf. hat früher gezeigt, daß das *p*-Aminotriphenylcarbinol zwar ein Farbsalz liefert, daß dieses aber nur orange gefärbt ist und nicht zu den eigentlichen Anilinfarben gerechnet werden kann. Ebenso zeigte sich, daß das durch Wasserabspaltung aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol entstehende Diphenylchinomethan von BISTRZYCKI u. HERBST (später vom Vf. als Fuchson bezeichnet) dieselbe orange Färbung besitzt. Im Widerspruch hierzu stand die Angabe von v. PECHMANN, daß *p*-Oxydiphenylphthalid sich in Alkali mit violetter Farbe löst. Um diese Tatsache zu erklären, hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) versucht, eine Theorie aufzustellen, doch hat sich jetzt gezeigt, daß die Angabe von v. PECHMANN unrichtig ist, und die violette Färbung der alkal. Lsg. von einem Gehalt an Phenolphthalein herrührt. Oxydiphenylphthalid löst sich farblos in Alkalien. Beim Kochen der Sodaleg. tritt Gelbfärbung ein, die offenbar der B. einer Fuchsoncarbonsäure zuschreiben ist, da sie auf Zusatz von Alkali wieder verschwindet. Auch Oxyditolylphthalid löst sich farblos in Alkalien. Abgesehen von den Säuresalzen der phenolartigen Derivate gibt es also von gefärbten Verbb. der Monoxy- und Monoaminotriphenylcarbinole nur zwei, das Fuchson (I.) und das Fuchsonimoniumchlorid (II.). Wird auch ein zweiter u. dritter Benzolkern substi-



tuert, so komplizieren sich die Verhältnisse. Aus der Betrachtung dieser Verbb. ergeben sich folgende Resultate: Die Lactongruppe in den Phthalainen ist ganz ohne Einfluß auf die Färbung. Es kommen daher in bezug auf die Farberscheinungen nur die Oxy- u. Aminoderivate des Triphenylcarbinols in Betracht. Diese zeigen folgende Eigenschaften: 1. Alle Carbinole sind farblos. Färbung tritt nur infolge einer im Molekül stattfindenden Wasserabspaltung ein. — 2. Von den Monosubstitutionsprodd. sind nur die *p*-ständigen imstande, W. abzuspalten. Aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol entsteht so das orangefarbene Fuchson (I.), aus dem Chlorhydrat des *p*-Aminotriphenylcarbinols das ebenso gefärbte Fuchsonimoniumchlorid (II.). — 3. Die singulären Disubstitutionsprodd. verhalten sich in der Sauerstoff- u. der Stickstoffreihe verschieden. — 3a. Von den Sauerstoffverbb. verlieren nur diejenigen 1 Mol. W., welche mindestens eine Oxygruppe in der *p*-Stellung enthalten. Es entstehen dabei *p*-, *o*- oder *m*-Oxyfuchsons, welche dem Fuchson vollständig gleichen. In Alkalien sind alle drei mit intensiver Farbe l., u. zwar violett, blaurot u. blutrot, von diesen ist aber nur die violette der *p,p'*-Form beständig. Ebenso zeigt auch nur die alkal. Lsg. der *p,p'*-Form ein charakteristisches Spektrum — das Benzaurinspektrum. — 3b. Die salzsauren Salze der singulären Diaminotriphenylcarbinole stimmen darin mit den alkal. Lsgg. der Oxyfuchsons überein, daß nur die *p,p'*-Form (DOENERS Violett) ein charakteristisches Spektrum gibt, das mit dem Benzaurinspektrum identisch ist. Die *p,m'*-Verb. verhält sich wie die mono-*p*-Aminoverb., und in der *p,o'*-Verb. ist die tinktorielle Wirkung der *p*-Aminogruppe sogar abgeschwächt. Die Verbb. ohne *p*-Aminogruppe geben in saurer Lsg. nicht die geringste Färbung. — 4. Von den singulären Trisubstitutionsprodd. der Sauer-

stoffreihe ist nur das Aurin bekannt, das in alkal. Lsg. ein dem Benzaurin ähnliches Spektrum zeigt. Dem Aurin entspricht in der Stickstoffreihe das p-Fuchsin, dessen Lsg. dasselbe Spektrum besitzt. Bedingung für die B. eines farbigen Salzes ist die Anwesenheit von zwei p-Aminogruppen. Alle anderen Triaminoverbb. lösen sich in SS. farblos oder orangegelb. — 5. Das Gesamtergebnis ist also, daß mindestens zwei Oxy- oder Aminogruppen in der Parastellung stehen müssen, wenn das charakteristische Spektrum mit einem scharf begrenzten schmalen Band entstehen soll.

Anknüpfend an die letztgenannte Bedingung entwickelt Vf. folgende Erklärung der Färbung der Anilin- und Aurinfarben: Es ist gleichgültig, welcher der beiden p-amidierten Benzolkern in die chinoide Form übergeht, und es kann auch die chinoide Struktur von dem einen Kern zum anderen übergehen, ohne daß die Natur der Substanz sich ändert. Denkbar ist daher, daß eine fortwährende Oszillation stattfindet, welche Veranlassung zu rhythmischen Ätherschwingungen geben kann. Dasselbe gilt für das Na-Salz des Benzaurins. Besonders leicht erklärlich wird diese Annahme, wenn man für die Methylenchinone auf die alte, noch keineswegs als unrichtig nachgewiesene Chinonformel von GRAEBE zurückgreift. Hieraus ergeben sich für das Benzaurinnatrium und DOEBNERS Violett die Formeln III. und IV., in denen die langen Pfeile die hin- u. herpendelnde Valenz des Zentralkohlenstoffs bedeuten. Diese Vorstellung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Basizitätserscheinungen der Anilinfarben. Schließlich weist Vf. noch auf den Wert der spektralanalytischen Unters. für die Konstitutionsaufklärung der Farbstoffe hin.

Experimenteller Teil. I. Monoxy- u. Aminoderivate. (Mitbearbeitet von Diehl.) Die Monoxytriphenylcarbinole. *o*-Oxytriphenylcarbinol, $C_{19}H_{15}O$. Darst. nach der GRIGNARDSchen Methode aus Salicylsäuremethylester u. 4 Mol. Brombenzol. Farblose, rechteckige Tafeln und Prismen aus Ä. + Lg., F. 140,5°, l. in Ä. und A., unl. in Bzl. und Chlf., swl. in Lg. In Alkalien farblos l. Die Lsg. in Eg. gibt mit konz. H_2SO_4 kirschrote Färbung, die mit W. verschwindet. Na-Salz, wl., kristallinisch. — *o*-Anisyltriphenylcarbinol, $C_{20}H_{15}O_2$. Nach der GRIGNARDSchen Methode aus Methylsalicylsäuremethylester und Brombenzol. Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 128—129°. Gibt mit Eg. + H_2SO_4 kirschrote, mit Eg. in der Hitze gelbe Färbung. — *o*-Anisyltriphenylcarbinolchlorid, $C_{20}H_{14}OCl$. Aus dem Carbinol in Ä. mit trockenem HCl. Weiße Nadelchen, F. 126° unter Zers. Unbeständig an der Luft unter Rückbildung des Carbinols. — *o*-Anisyltriphenylcarbinolamid, $C_{20}H_{14}ON$ (?). Aus dem Carbinolchlorid und Anilin in Ä. Würfelartige Krystalle, F. 151°. Färbt sich nicht beim Erhitzen. — *o*-Oxytriphenylmethan, $C_{19}H_{14}O$. Aus dem *o*-Oxytriphenylcarbinol durch Reduktion mit Zinkstaub in sd. Eg. Farblose Spieße aus Bzl. + Lg., F. 124°. Alkoholphaltige Nadeln aus A., F. 76°. — *o*-Anisyltriphenylmethan, $C_{20}H_{14}O$. Aus *o*-Anisyltriphenylcarbinol durch 3—4-stündiges Erhitzen mit Eg. u. Zinkstaub. Farblose, flächenreiche Rhomboeder aus Bzl., F. 114°. — *9*-Phenylcanthin, $C_{19}H_{14}O$ (ULLMANN, ENGI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 237; C. 1904. II. 344). Aus *o*-Oxytriphenylcarbinol durch Dest. im Vakuum. — *m*-Oxytriphenylcarbinol, $C_{19}H_{15}O_2$. Darst. analog der *o*-Oxyverb. Kurze Säulchen aus Bzl. + Lg., F. 147—148°, l. in Eg. + H_2SO_4 mit braunroter Farbe, die schnell verschwindet. — *m*-Anisyltriphenylcarbinol, $C_{20}H_{15}O_2$. Aus Methyl *m*-oxybenzoesäuremethylester wie oben. Große, anscheinend reguläre Krystalle aus Ä., F. 88°. — *m*-Oxytriphenylmethan, $C_{19}H_{14}O$. Aus dem Carbinol durch Reduktion mit Eg. und Zinkstaub. Farblose Prismen aus Lg., F. 106°.

Die Oxydiphenylphthalide. *p*-Oxyphenylphthalid, $C_{20}H_{14}O_2$ (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1613). Ein phenolphthaleinfreies, in Alkali farblos l. Prod., entsteht, wenn man *o*-Benzoylbenzoesäure mit dem gleichen Gewicht Phenol

zusammenschmilzt u. unter Kühlung tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt. Prismen aus h. Eg. + W., F. 167°. Farblos l. in konz. Alkali, mit gelber Farbe in verd. Alkali, Soda etc. — 1,4-o-Oxyphenyltolylphthalid (*Benzol-p-kresolphthalein*), $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Aus einem Gemisch von gleichen Teilen p-Kresol und o-Benzoylbenzoesäure beim Zutropfen von H_2SO_4 unter Kühlung. Farblose, unregelmäßige Prismen aus h. Eg. + W., F. 226°, swl. in W. und k. Sodalg. Farblos l. in Alkali, grün in konz. H_2SO_4 . Das Na-Salz ist wl. in Natronlauge.

Die Monoaminotriphenylcarbinole. *m*-Dimethylaminotriphenylcarbinol, $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}$. Entsteht aus *m*-Dimethylaminobenzoessäuremethylester mit 1,5 Mol. Bromphenylmagnesium. Farblose, nahezu quadratische Tafeln aus Ä. oder Eg., F. 110°. Farblos l. in konz. H_2SO_4 , schwach gelb in rauchender HCl. — $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}$, HCl. Farblose Blättchen aus W., F. 181° unter Braunfärbung. — *m*-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NCl}$, HCl, entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in die äth. Leg. des Carbinols, F. 154°. Wandelt sich an feuchter Luft in das Chlorhydrat des Carbinols um. Liefert kein Fuchsonimoniumchlorid. — *m*-Dimethylaminotriphenylcarbinolmethyläther, $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{ON}$. Aus der methylalkoh. Leg. des Dichlorids mit der berechneten Menge Natriummethylat. Rhombische Tafeln und Prismen aus Lg., F. 81°.

II. Die singulären Dioxy- und Diaminoderivate. (Mitbearbeitet von v. Benthaim und Diehl.) *p*,*o*'-Dioxybenzophenon wurde nach der Vorschrift von MICHAEL (Amer. Chem. Journ. 5. 83) dargestellt. Krystalle aus Eg. u. W., F. 150 bis 151°. — *p*,*o*'-Dioxytriphenylcarbinol, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus 12 g Brombenzol und 1,2 g Magnesium in 36 g Ä. mit 3 g Dioxybenzophenon in 15 g Ä. Unregelmäßige, farblose Prismen aus Ä. + Chlf., F. 143° unter Wasserabspaltung und Orangefärbung. Farblos l. in Alkali, blutrot in konz. H_2SO_4 . — *o*-Oxyfuchson, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus *p*,*o*'-Dioxytriphenylcarbinol durch Erhitzen für sich auf 150° oder besser in sd. Anisol. Orangefarbige, flächenreiche Prismen, F. 204–205°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Alkali mit blauer Farbe, die bald unter Rückbildung des Carbinols verschwindet, l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — *p*,*m*'-Dioxybenzophenon (GATTERMANN, RÜDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2295), F. 205–206° (der F. des *p*,*m*'-Diaminobenzophenons wurde zu 131–132° gefunden). — *p*,*m*'-Dioxytriphenylcarbinol. Aus 25 g Brombenzol u. 2,5 g Magnesium in 75 g Ä. mit 5 g *p*,*m*'-Dioxybenzophenon in 100 g h. Anisol. Chlf.-haltige, weiße Krystalle aus Ä. + Chlf., F. 155–160°. Farblos l. in Alkalien, orangerot in konz. H_2SO_4 . — *m*-Oxyfuchson, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus *p*,*m*'-Dioxytriphenylcarbinol durch Erhitzen auf 150°. Orangefarbige Prismen aus Aceton, F. 183°. Chlf.-haltige Krystalle aus Chlf., F. 105–110° unter Schäumen, l. in Alkali mit blutroter, bald verschwindender Farbe, orangerot l. in konz. H_2SO_4 . — *o*,*o*'-Dianisylphenylcarbinol, $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Aus o-Jodanisol u. Benzoesäuremethylester nach der GRIGNARDSchen Methode. Rhombische Tafeln aus Lg., F. 115°. Färbt sich mit Eg. + H_2SO_4 braunviolett, mit Eg. beim Erwärmen gelb. — *o*,*o*'-Dianisylphenylmethan, $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Aus dem Carbinol durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Farblose, verwachsene Prismen aus Ä., F. 106°. Riecht guajacolartig. — *m*,*m*'-Dioxytriphenylcarbinol, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus *m*,*m*'-Dioxybenzophenon (GATTERMANN, RÜDT, l. c., F. 170°) mit Bromphenylmagnesium analog der *p*,*o*'-Verb. Bildet mit allen verwendbaren Lösungsmitteln Krystallverb. (z. B. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), die unter 100° schm., l. in konz. H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe. Liefert kein Fuchson. — *m*,*m*'-Dianisylphenylcarbinol, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_3$. Aus *m*-Jodanisol und Benzoesäuremethylester nach der GRIGNARDSchen Methode. Verwachsene, rhombische Blättchen aus Methylalkohol, F. 82–83°, l. in Eg. + H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe.

Die singulären Dioxydiphenylphthalide. *m*,*m*'-Dioxyditolylphthalid wurde nach LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 299. 287) dargestellt, dessen Angaben sich

aber nur teilweise beständig haben. — *Dinitroditolylphthalid*. Durch Nitrierung von Ditolylphthalid unter -10° . Krusten aus A. F. 157—158°. Acetonhaltige Krystalle aus Aceton. F. unter 100° . — *Diaminoditolylphthalid*. Durch Reduktion in Eg. Prismen aus Aceton. F. 197° . Zur Darst. des reinen Dioxykörpers wurde aus 10 g Diaminoditolylphthalid, 200 g absol. A., 60 g konz. H_2SO_4 und 60 g Amylnitr zunächst das *Diazoniumsulfat* isoliert. Weißes, beim Erhitzen verpuffendes Krystallpulver bei Zusatz von Ä. Erwärmt man dieses in 100 Tln. W. auf 60° , so erhält man, nach Reinigung mit SnCl_4 u. HCl , reines *m,m'*-*Dioxyditolylphthalid*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, farblose Prismen aus Eg. + W. F. 206° . Bildet mit Chlf. , Bzl. u. a. Krystallverb. Farblos l. in Alkali.

Die singulären Diaminotriphenylcarbinole. *Dimethyl-m-aminobenzophenonjodmethylenat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NOJ}$. Aus m-Aminobenzophenon mit Dimethylsulfat und NaOH beim Versetzen der h., alkal. Lsg. mit Jodkalium. Nadeln aus A. Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 205° *Dimethyl-m-aminobenzophenon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$. Hellgelbliche Tafeln aus A. F. 47° . — *Dimethyl-m-aminobenzohydrol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$. Aus dem Benzophenon in verd. A. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Farblose Nadeln aus A. F. 102° ; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, in anderen SS. farblos. — *Dimethyl-p-aminobenzophenon*. Durch Methylierung von p-Aminobenzophenon mit Dimethylsulfat. — *Tetramethyl-m,p-diaminobenzophenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$. Aus dem Bromhydrat des Di-m,p-aminobenzophenons durch längeres Erhitzen mit Methylalkohol auf 145° und dann mit NH_3 auf 180° . Bräunlichgelbe Krystalle aus A. oder Ä. F. 77— $78,5^{\circ}$. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln aus absol. A. F. 278 bis 280° . Wird von W. hydrolysiert. — $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$, H_2PtCl_6 + H_2O . Dunkelgelbe Tafeln. Färbt sich bei 100° dunkel, zers. sich bei 200° . — *Tetramethyl-m,p-diaminobenzohydrol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$. Durch Reduktion des Ketons mit Natriumamalgam. Farblose Nadeln aus A. F. 100— 101° ; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, in h. Eg. mit gelbgrüner Farbe, in anderen SS. farblos. — *Tetramethyl-o,o'-diaminobenzophenon*. F. 122° . — *m,m'-Dinitrodiphenylmethan*. 100 g Nitrobenzylalkohol, 300 g Nitrobenzol und 2 kg konz. H_2SO_4 werden 2 Stdn. auf 130 — 140° erhitzt. Das Prod. wird durch Ausschütteln mit k. Aceton gereinigt. Silberglänzende Blätter aus Eg. F. 180° . Oxydiert man 50 g dieser Verb. durch Erhitzen mit 500 g Eg. und einer konz., wss. Lsg. von 100 g Chromsäure, so erhält man *m,m'-Dinitrobenzophenon*. Farblose Tafeln aus Eg. F. 160° . Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und HCl in Eg. *m,m'-Diaminobenzophenon*. Hellgelbe Nadeln aus A., die beim Erhitzen erst aufschäumen und dann bei 173° schmelzen. Liefert mit Dimethylsulfat und NaOH *Tetramethyl-m,m'-diaminobenzophenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_2$. Gelbe Prismen aus verd. A. F. 59— 60° . Farblos l. in SS.; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Tetramethyl-m,m'-diaminobenzohydrol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_2$. Aus dem Benzophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam in A. Flächenreiche Prismen aus Ä. F. 72— 73° ; farblos l. in SS. — *Dimethyl-p-aminobenzoessigäuremethylester*. p-Aminobenzoessäure wird wiederholt mit Dimethylsulfat und NaOH methyliert und dann mit HCl verestert.

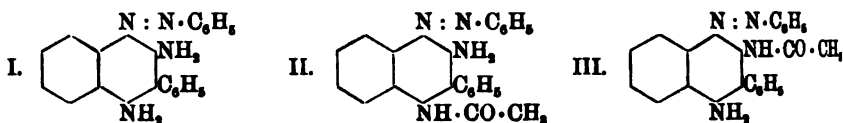
Tetramethyldi-p,o'-aminotriphenylcarbinol, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{ON}_2$. Aus Dimethyl-p-aminobenzophenon in Bzl. mit 2 Mol. o-Dimethylaminophenylmagnesiumjodid (vgl. BARTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2760) beim Kochen. Farblose, flächenreiche Krystalle aus A. F. 169,5— 170° ; ll. in Bzl.; sl. in A. u. Ä. Die farblose Lsg. in Eg. wird beim Erhitzen erst dunkelgrün, dann gelb. — *Tetramethyl-p,o'-diaminotriphenylcarbinolchlorid*. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}$, entsteht beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Carbinols. Gelbliche Nadeln, die sich bei 140° dunkel färben u. bei 227° zersetzen. Zerfließlich, ll. in W. Gibt mit SnCl_4 ein rotes Doppelsalz. — *Tetramethyl-p,m'-diaminotriphenylcarbinol*, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}$. Aus Tetramethyl-p,m'-diaminobenzophenon in Ä. mit Phenylmagnesiumbromid. Farblose, schiefwinklige Prismen aus Bzl. + A. F. 140° ; ll. in Bzl., wl. in A., swl. in Ä. — *Tetramethyl-p,m'-di-*

aminotriphenylmethan, $C_{22}H_{22}N_2$. Aus dem Carbinol in salzsaurer Lsg. Durch Reduktion mit Zinkstaub und etwas HJ. Unregelmäßige Krystalle aus A. F. 83 bis 84°; swl. in k. A.; swl. in h. A. und Ä. — *Tetramethyl-o,o'-diaminotriphenylcarbinol*, $C_{22}H_{26}ON_2$. Wird aus Benzoesäureester und o-Joddimethylanilin mit aktiviertem Magnesium- oder aus o,o'-Tetramethyldiaminobenzophenon mit Brombenzol und Magnesium dargestellt. Farblose, zu Warzen vereinigte Prismen aus Lg. F. 105°; ll. in den meisten Lösungsmitteln; swl. in Ä. u. Lg. Farblos ll. in SS. Mit PCl_5 in Chlf. entsteht eine vorübergehende Blaufärbung. — *Tetramethyl-o,m'-diaminotriphenylcarbinol*, $C_{22}H_{26}ON_2$. Aus o-Joddimethylanilin u. Dimethyl-m-aminobenzophenon. Farblose, rechtwinklige Tafeln aus Bzl. F. 183—184°; all. in Bzl.; wl. in A. und Ä. Die farblose Lsg. in Eg. wird beim Erhitzen gelbgrün. — *Tetramethyl-m,m'-diaminotriphenylcarbinol*, $C_{22}H_{26}ON_2$. Aus m,m'-Tetramethyldiaminobenzophenon mit 2 Mol. Brombenzolzinn. Krystallkrusten aus Ä. F. 128—129°. Gelb l. in SS. $SnCl_4$ gibt Gelbfärbung.

III. Die singulären Triaminotriphenylcarbinole (mitbearbeitet von v. Benthelm). *Hexamethyl-p,p',m''-triaminotriphenylcarbinol*. Aus dem entsprechenden Triphenylmethan in sehr verd., salzsaurer Lsg. durch Oxydation mit Bleisuperoxyd. Ließ sich nicht ganz rein erhalten. Farblos l. in k. A., blau beim Kochen, blaugrün in Eg., farblos in k., blaugrün in h., verd. Salzsäure. — *Hexamethyl-p,p',m''-triaminotriphenylmethan*, $C_{25}H_{21}N_3$. Aus Tetramethyldi-m,p-aminobenzhydrol mit 2 Tln. Dimethylanilin und 0,5 Tln. Chlorzink auf dem Wasserbade. Farblose Prismen aus Bzl. + A. F. 153—154°. Färbt sich an der Luft grün; wl. in A. und Ä. — *Hexamethyl-p,o,o''-triaminotriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus Dimethyl-p-aminobenzoessäuremethylester u. 3 Mol. o-Joddimethylanilin mit Magnesium. Farblose Krystalle von rhombischem Typus. F. 172—173°; ll. in Bzl.; swl. in A. und Ä. — *Hexamethyl-p,o',m''-triaminotriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus Tetramethyldi-m,m-aminobenzophenon und o-Joddimethylanilin mit Magnesium. Schiefwinklige Tafeln von rhombischem Typus aus A. F. 148—150°. Etwas leichter l. in A. und Ä. als die o,m,m-Verb. — *Hexamethyl-o,o',o''-triaminotriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus o,o'-Tetramethyldiaminobenzophenon, o-Joddimethylanilin und Magnesium, oder aus o-Joddimethylanilin und Dimethylanthranilsäureester mit Magnesium oder auch analog aus o-Joddimethylanilin und Orthokohlensäureester. Prismen oder Tafeln aus Lg.; ll. in allen Lösungsmitteln. F. 107—108°. Farblos l. in allen SS. — *Hexamethyl-o,o',m''-triaminotriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus o-Joddimethylanilin u. Dimethyl-m-aminobenzoessäuremethylester. Farblose, schiefwinklige Tafeln aus A. F. 151—152°. Etwas leichter l. in A. und Ä. als die o,o,p-Verb. — *Hexamethyl-o,m',m''-triaminotriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus Tetramethyldi-m,m-aminobenzophenon und 2 Tln. o-Joddimethylanilin. Rechtwinklige Prismen aus Bzl. + A. F. 207—208°; wl. in Ä.; swl. in A. (LIEBIGS Ann. 354. 152—204. 24/6. [23/3.] München Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Norman Lees und Jocelyn Field Thorpe, *Einige Derivate von 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin*. Die β -Aminogruppe des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins (ATKINSON, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 728) ist stärker basisch als die α -ständige und reagiert daher bei der Salzbildung, Diazotierung u. Acetylierung vor dieser. β -Derivate können daher aus der Base selbst, α -Derivate aus deren Monoacetylverb. hergestellt werden. Der Beweis für die β -Stellung der Acetylgruppe in der Monoacetylverb. stützt sich auf die Verschiedenheit der beiden Acetylverb., die durch Acetylierung der Azoverb. aus 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin und Diazobenzolsalzen oder durch Einw. von Diazobenzolsalz auf Monoacetyl-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin erhalten werden. 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin gibt nun selbst mit Diazoniumsalz die Azoverb. (I.), deren Aminogruppe in

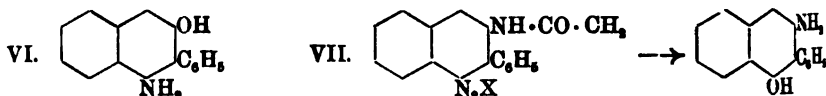
4-Stellung zur Azogruppe mit starken Mineralsäuren Salze bildet; da aber beim Acetylieren diese Fähigkeit verloren geht, so muß die Acetylgruppe in 4 stehen (II.). Die Azoverb. des Monoacetylderivats bildet aber derartige Salze, so daß in die Konstitution (III.) zukommt. Daß auch die Diazotierung in der β -NH₂-Gruppe



erfolgt, geht daraus hervor, daß die aus der Diazoverb. und β -Naphthol (IV.) gewonnene Azoverb. verschieden ist von der, die man durch Hydrolyse des Acetylderivats der Azoverbindung aus dem diazotierten Monoacetylnaphthylendiamin und β -Naphthol (V.) erhält. In diesen Azoverbb. hat die Phenylgruppe keinen merk-



lichen Einfluß auf die Farbe, sie vermindert aber deren basischen Eigenschaften so stark, daß die Salze durch W. gespalten werden. Schließlich bildet die β -NH₂-Gruppe zuerst Salz; denn wie man beim Erhitzen des Dichlorhydrats des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins das entsprechende zweiwertige Naphthol erhält, so liefert das Monochlorhydrat ein Aminonaphthol (VI.), welches wieder verschieden ist von dem durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverb. aus dem Monoacetylderivat (VII.) dargestellten. Die Methylierung des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins mit



Methylsulfat führt zur diskundären Base, welche in drei Formen existiert, von denen zwei physikalisch isomer sind, während die Beziehungen der dritten, β -Form, zu der dimorphen α -Form noch nicht aufgeklärt sind. Aus allen drei Formen entsteht bei fortgesetzter Methylierung die Tetramethylverb. Mit Diazoniumsalzen reagiert die Dimethylverb. nur langsam und unvollständig, die Tetramethylverb. gar nicht, obwohl eine p-Stelle frei ist (vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 91. 360; C. 1907. I. 1403).

Experimentelles. Die früher beschriebene Darst. des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins wird dahin modifiziert, daß das zur Kondensation erforderliche Na nicht in A. gelöst, sondern unter Xylol fein verteilt wird. Gegen HNO₃ verhält sich das Diamin wie Phenylendiamin; in verd. HCl-Lsg. entsteht ein brauner, dem Bismarckbraun ähnlicher Farbstoff, in Ggw. eines großen Überschusses von konz. HCl wird aber genau 1 Mol. HNO₃ aufgenommen, wobei die Lsg. völlig klar bleibt. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich eine kleine Menge des explosiven Diazoniumsalzes krystallinisch ab. Mit Aminen konnten keine Azoverb. erhalten werden. Läßt man aber die stark saure Lsg. des Diazoniumsalzes in eine Lsg. von β -Naphthol, die einen großen Überschuß an Alkali enthält, einfließen, so entsteht 1-Amino-2-phenylnaphthalin-3-azo- β -naphthol, C₂₂H₁₉ON₃ = H₂N · C₁₀H₇(C₆H₅) · N₂ · C₁₀H₇ · OH, als rötlicher Nd., mkr., tiefrote Nadeln aus Bzl., F. 270°, wl. in Bzl.; löst sich in konz. H₂SO₄ mit tief violetter Farbe. — 4-Benzolazo-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin, C₂₂H₁₉N₃ = (H₂N)₂C₁₀H₇(C₆H₅) · N₂ · C₆H₅, aus 1 g der Base in verd. HCl u. der diazotierten Lsg. von 0,45 g Anilin, rote Nadeln aus A. + Bzl.

F. 210° (Zers.). — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{18}N_4 \cdot HCl$, orangegelbe Nadeln aus der h. Lsg. der Azoverb. in verd. HCl , wird durch W. zers. — *4-Benzolaso-1-acetylamino-3-amino-2-phenylnaphthalin*, $C_{24}H_{20}ON_4$, aus der Azoverb. und Acetylchlorid, rote Prismen mit grünem Metallglanz aus A., bei 200° Zers.; bildet mit SS. keine Salze. — *4- α -Naphthalinaso-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_4 = (H_2N)_2C_{10}H_6(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus 1 g der Base in verd. HCl und der diazierten Lsg. von 0,61 g α -Naphthylamin, rothbraune Nadeln aus A. + Bzl., F. 218°; sein *Chlorhydrat* bildet braune Nadeln, die durch W. zers. werden. — *4-p-Nitrobensolaso-2-phenyl-1,3-naphthylendiamin*, $C_{25}H_{17}O_2N_5 = (H_2N)_2C_{10}H_6(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entsteht als *Chlorhydrat*, $C_{25}H_{17}O_2N_5 \cdot HCl$, gelbe Nadeln, aus 1 g der Base in verd. HCl und der diazierten Lsg. von 0,59 g p-Nitroanilin; die freie Azoverb. wird durch Zers. des Chlorhydrats mit W. erhalten: rote Prismen mit grünem Reflex aus A. + Bzl., F. 210–211°. Wolle wird in HCl -Lsg. gelb gefärbt, beim Waschen mit W. tritt durch Zers. des Salzes Rotfärbung ein.

Das *Monoacetylderivat des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins*, $C_{18}H_{16}ON_3$, wird aus dem früher beschriebenen *Acetylacetat* beim Auflösen in sd. verd. HCl und Fällen der Lsg. mit NH_3 dargestellt; Tafeln aus A. oder Bzl., F. 220°. — *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{16}ON_3 \cdot HCl$, aus h. verd. HCl -Lsg. der Base. — *Benzalverb.*, $C_{18}H_{20}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(C_6H_5) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$, aus der Base und Benzaldehyd beim Erwärmen in Bzl., gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 188–189°. — Das *Diazoniumsalz* gibt mit β -Naphthol *3-Acetylamino-2-phenylnaphthalin-1-azo- β -naphthol*, $C_{28}H_{24}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rote Nadeln aus Eg., F. 285°. Beim Kochen mit wss. $NaOH$ entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe *3-Amino-2-phenylnaphthalin-1-azo- β -naphthol*, $C_{26}H_{20}ON_3$, rote Platten aus Bzl., F. 253° (Zers.). — *3-Acetylamino-2-phenylnaphthalin-1,4'-azo-2'-phenyl-1',3'-naphthylendiamin* entsteht als *Chlorhydrat*, $C_{28}H_{24}ON_4 \cdot HCl$, ziegelrote Prismen aus A., bei 220° Zers., aus der Diazoverb. der Monoacetylverb. und 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin in HCl ; aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrates fällen $NaOH$ und viel W. die freie Base $C_{28}H_{22}ON_4$, ziegelrote Prismen mit grünem Schimmer aus A. + Bzl., F. 269°. Beim Kochen mit 15%ig. wss. $NaOH$ entsteht unter Austritt des Acetyls *3-Amino-2-phenylnaphthalin-1,4'-azo-2'-phenyl-1',3'-naphthylendiamin*, $C_{28}H_{26}N_6 = H_2N \cdot C_{10}H_6(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(C_6H_5)(NH_2)_2$, tiefrote Prismen mit grünem Reflex aus Bzl., F. 231°. — *Dichlorhydrat*, $C_{28}H_{26}N_6 \cdot 2HCl$, rote Nadeln aus der konz. HCl -Lsg. der Base. — *4-Benzolaso-3-acetylamino-1-amino-2-phenylnaphthalin*, $C_{24}H_{20}ON_4$, aus der salzsauren Lsg. der Monoacetylverb. und Benzoldiazoniumchlorid, rote Nadeln aus A., F. 251°, ll. in A. — *Chlorhydrat*, rote Nadeln aus konz. HCl , durch W. zers. — *4-p-Nitrobensolaso-3-acetylamino-1-amino-2-phenylnaphthalin*, $C_{24}H_{19}O_2N_5$, dunkelrote Nadeln aus Bzl. + A., F. 247°. — *Chlorhydrat*, dunkelrote Krystalle, durch W. zers.

α -2-Phenyl-1,3-naphthylendimethyldiamin, $C_{18}H_{18}N_2 = C_{10}H_6(C_6H_5)(NHCH_3)_2$, wird aus 20 g 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamin und 200 g Methylsulfat in Ggw. von 25%ig. KOH dargestellt; es ist dimorph u. bildet Prismen aus PAe. bei 80°, F. 170°, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 80° beständig, Nadeln aus PAe., F. 164 bis 165°, bei 20–80° beständig; während die Nadeln ganz farblos sind, sind die Prismen deutlich gelb gefärbt. — Das *Dichlorhydrat*, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$, entsteht aus beiden Formen beim Auflösen in konz. HCl , mkr., weiße Nadeln, ll. in k. W. — *Dinitrosamin*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, entsteht aus beiden Formen durch HNO_2 in langsamer Rk., gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 174–175°. — *β -2-Phenyl-1,3-naphthylendimethyldiamin*, $C_{18}H_{18}N_2$, entsteht, wenn man 10 g des Diamins in 65 g Methylsulfat einträgt und 2 Stdn. auf 100° erwärmt; dann fügt man W. hinzu und fällt nach Zers. des Methylsulfats mit NH_3 ; Blättchen aus PAe., F. 158–159°. — *Dichlorhydrat*, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$, mkr. Krystalle aus der konz. HCl -Lsg. der Base. — *Dinitrosamin*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, entsteht sehr schnell, mkr., braungelbe Nadeln aus A., F. 179°. — Ein

Trimethylderivat, $C_{15}H_{21}N_3$, wird als Nebenprod. der Dimethylverb. erhalten, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 98–99°. — *Dichlorhydrat*, $C_{15}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$, weiße Nadeln. — *Nitrosamin*, $C_{15}H_{21}ON_2 = N(CH_3)_2 \cdot C_{15}H_{21}(C_6H_4) \cdot N(CH_3) \cdot NO$, bräunliche Nadeln aus A., F. 151°. — *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{21}ON_2 \cdot HCl$, weiße Nadeln. — *2-Phenyl-1,3-naphthylentetramethyldiamin*, $C_{26}H_{23}N_4$, farblose Prismen aus PAe., F. 120°. — *Dichlorhydrat*, $C_{26}H_{23}N_4 \cdot 2HCl$, farblose Prismen, ll. in W. — *4-Nitroso-2-phenyl-1,3-naphthylentetramethyldiamin*, $C_{26}H_{21}ON_4 = ON \cdot C_{15}H_4(C_6H_4)N(CH_3)_3$, aus der Base in HCl u. der berechneten Menge $NaNO_2$ bei 5°, braune Nadeln aus PAe., F. 135°. — *4-Benzolazo-2-phenyl-1,3-naphthylendimethyldiamin*, $C_{24}H_{23}N_4$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 139°. — *Chlorhydrat*, gelbe Nadeln, durch W. zers. — *4-p-Nitrobenzylazo-2-phenyl-1,3-naphthylendimethyldiamin*, $C_{24}H_{21}O_2N_4$, grüne, metallische Nadeln, im durchfallenden Licht rot, aus A., F. 180°. — *Chlorhydrat*, gelbe Nadeln. Aus der β -Form konnten Azoverbb. nicht isoliert werden, obwohl die Rk. mit Diazoniumsalzen eintritt.

1,3-Dioxy-2-phenylnaphthalin, $C_{16}H_{13}O_2$, entsteht aus dem entsprechenden Diamin beim Erhitzen mit 10% ig. HCl auf 180° während 18 Stdn., fast farblose Tafeln aus verd. A., F. 165°. (Vergl. VOLHARD, LIEBIGS Ann. 296. 16; C. 97. II. 33.) — *3-Amino-1-oxy-2-phenylnaphthalin*, $C_{16}H_{13}ON$, Nadeln aus Bzl. + A., F. 185°, entsteht aus *3-Acetylamino-1-oxy-2-phenylnaphthalin* beim Kochen mit 25% ig. NaOH: letzteres, $C_{16}H_{13}O_2N$, fast farblose Tafeln aus Bzl. + A., F. 203°, wird durch Kochen des diasotierten Monoacetylderivates mit W. dargestellt. — *1-Amino-3-oxy-2-phenylnaphthalin*, $C_{16}H_{13}ON$, farblose Tafeln aus Bzl., F. 208°, entsteht beim Erhitzen des *Monochlorhydrates des 2-Phenyl-1,3-naphthylendiamins*, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln, ll. in W., mit W. auf 140° während 18 Stdn. (Proceedings Chem. Soc. 23. 189. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1282–1304. Juli. Manchester. Univ.) FRANK

Mario Betti, Chemische Konstitution und Rotationsvermögen. II. Mitteilung. Über den Einfluß der chemischen Funktion der Substitutionsgruppen. Vf. hat in der früher (S. 409) angegebenen Weise noch weitere Verb. des β -Naphtholbenzylamins mit Aldehyden dargestellt, so mit: a) *5-Bromsalicylaldehyd*, $C_{10}H_7O_2NBr$, weiße Krystalle, F. 150–151°, $[\alpha]_D = -76^\circ 37'$, b) *5-Brommethylnsalicylaldehyd*, $C_{10}H_9O_2NBr$, weiße Nadeln, F. 119°, $[\alpha]_D = +39^\circ 45'$, c) *5-Nitrosalicylaldehyd*, $C_{10}H_7O_2N_2$. Die Trennung dieses Aldehyds von dem isomeren 3-Nitrosalicylaldehyd geschah mittels der entsprechenden Na-Salze. Gelbliche Krystalle, F. 197°, $[\alpha]_D = -132^\circ 37'$. d) *3-Nitrosalicylaldehyd*, $C_{10}H_7O_2N_2$, kleine, gelbe Krystalle, F. 193°, wl. in A., Benzol, Ä., Chlf. Alle diese Legg. sind gelb gefärbt. $[\alpha]_D = +38^\circ 83'$. e) *3-Brom-p-oxybenzaldehyd*, $C_{10}H_7O_2NBr$, weiße, glänzende Krystalle, F. 167°, $[\alpha]_D = +150^\circ 1'$. f) *3,5-Dibrom-p-oxybenzaldehyd*, $C_{10}H_5O_2NBr_2$, weiße, glänzende Krystalle, F. 180°, $[\alpha]_D = +92^\circ 18'$. g) *3-Nitroanisaldehyd*, $C_{10}H_7O_2N_2$, weiße, glänzende Kryställchen (aus A.), F. 140°, sl. in Bzn., $[\alpha]_D = +135^\circ 83'$. h) *o-Nitrobenzaldehyd*, $C_{10}H_7O_2N_2$, weiße, glänzende Krystalle, F. 138°, $[\alpha]_D = -259^\circ 36'$. i) *m-Nitrobenzaldehyd*, $C_{10}H_7O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 185°, wl. in Bzn. und k. A., $[\alpha]_D = +43^\circ 88'$ u. k) *p-Nitrobenzaldehyd*, $C_{10}H_7O_2N_2$, gelbliche Nadelchen, F. 196°, wl. in A., sl. in Bzn., $[\alpha]_D = +54^\circ 29'$.

Aus den früheren Best. ging bereits hervor, daß, wenn man von der rechte drehenden Benzalverb. zu der entsprechenden Salicylidenverb. überging, die Rotation ihr Zeichen änderte, während sie bei der Esterifizierung der Hydroxylgruppe wieder rechtsdrehend wurde. Eine Hydroxylgruppe in p-Stellung bedingte jedoch eine starke Vermehrung der Rechtsdrehung, und ihre Esterifizierung war ohne größeren Einfluß auf ihr Drehungsvermögen. Die neueren Best. ergaben ferner, daß die Linksdrehung um so stärker wurde, je mehr die Substitutionsgruppen den sauren Charakter der Phenolgruppe hervortreten ließen. So war die NO_2 -

Gruppe von größter Wirkung auf das Drehungsvermögen. Die Br- u. NO_2 -Gruppen wirkten auch auf die p-Oxybenzalverbb. (in freiem Zustande und methyliert), indem sie ihre starke Rechtsdrehung allmählich herabdrückten, ohne sie in linksdrehende Verbb. überszuführen. Die Vers. mit den 3-Nitrobenzaldehyden zeigen, daß der von dem Salicylhydroxyl ausgeübte Einfluß durch seinen sauren Charakter bedingt ist. So tritt bei der o-Nitrobenzalverbb. eine weit größere Änderung des Rotationsvermögens ein gegenüber dem der entsprechenden Oxybenzalverbb. als bei den Isomeren. Das abweichende Verhalten des 3-Nitrosalicylaldehyds hängt vielleicht damit zusammen, daß er zum Teil ein Pseudophenol nach HANTZSCH darstellt. Weitere Unterss. sollen folgen. (Gas. chim. ital. 37. II. 5—13. 27/7. [April.] Florenz. Inst. di Studii superiori.) ROTH-Cöthen.

Victor Herbert Veley, *Die mit Hilfe von Methylorange bestimmten Affinitätskonstanten der Aminosulfosäuren*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 147 u. Journ. Chem. Soc. London 91. 153; C. 1907. I. 63. 1402) werden die Affinitätskonstanten einiger *Aminonaphtholsulfosäuren* bestimmt, welche sich zu denen der entsprechenden Naphthylaminsulfosäuren wie die von OSWALD durch Messung der Leitfähigkeit bestimmten Konstanten der Oxycarbonsäuren u. Benzoesäure zueinander verhalten. — *5-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure* folgt dem logarithmischen Gesetz und gibt dieselben Werte wie die 1-Naphthylamin-7-sulfosäure, so daß der Eintritt von $\cdot\text{OH}$ in die m-Stellung zu $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ keine Veränderung der Konstanten herbeiführt; es besteht dasselbe Verhältnis wie zwischen m-Oxycarbonsäure u. Benzoesäure. — *8-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure* zeigt im Vergleich mit 1-Naphthylamin-5-sulfosäure eine bis auf den dritten Teil verminderte Konstante; der Eintritt von $\cdot\text{OH}$ in Stellung 8 verursacht eine sterische Hinderung. — *8-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure* folgt dem logarithmischen Gesetz. — *6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure* unterliegt annähernd der linearen Gleichung, während 2-Naphthylamin-8-sulfosäure indifferent ist. Dieses Resultat weicht von dem für 5-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure erhaltenen ab, woraus hervorgehen scheint, daß im Naphthalin die Stellungen 5,7 und 6,8 von 1,2 und untereinander verschieden sind. — *6-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure* zeigt Übereinstimmung mit der linearen Gleichung; auch in diesem Falle ist der geringe Einfluß auf die Affinitätskonstante zu erkennen, der von der in m-Stellung in die 2-Naphthylamin-7-sulfosäure eintretenden OH-Gruppe ausgeht. — *8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure* folgt der logarithmischen Gleichung. — Die Unters. von Naphtholsulfosäuren nach dieser Methode ließ sich nicht durchführen, da die saure Rk. durch sekundäre Veränderungen abgeschwächt zu werden scheint. (Proceedings Chem. Soc. 23. 179—80. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1246—51. Juli.) FRANZ.

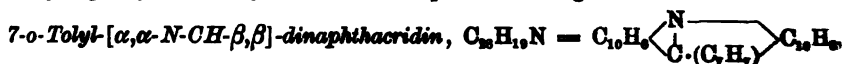
Frank Lee Pyman, *Calmatambin: ein neues Glucosid*. In der Rinde des Calmatambabaumes (Sierra Leone), wahrscheinlich identisch mit *Canthium glabrifolium*, ist zu 1,1% ein krystallinisches Glucosid, *Calmatambin*, enthalten. Zu dessen Isolierung extrahiert man die gepulverte Rinde mit dem 10-fachen Gewicht Essigester, dampft die erhaltene Lsg. ein, löst den zurückbleibenden Sirup in wenig h. W. und gießt die wss. Lsg. in viel k. W.; vom abgeschiedenen Harz wird abfiltriert, das Filtrat wird mit basischem Bleiacetat und H_2S gefällt und zum dünnen Sirup eingedampft. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure extrahiert man mit trockenem Essigester und fügt auf je 300 ccm der h. Lsg. 1 ccm W. hinzu, worauf sich beim Abkühlen das Glucosid in farblosen Nadeln abscheidet, welche lufttrocken bei 100° , nach dem Trocknen bei 95° im Vakuum über Schwefelsäure, wobei es $2\text{H}_2\text{O}$ verliert, bei $144\text{—}145^\circ$ schm. Es hat die Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$, $2\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 487 (Durchschnitt; bestimmt nach BARGER, Journ. Chem. Soc. London

85. 286; C. 1904. I. 1051), ber. 500, ist ll. in W. oder A., unl. in Essigester, unl. in den übrigen organ. Mitteln; $[\alpha]_D = -130,4^\circ$ (0,4295 g in 8,2 ccm wss. Lsg.); reagiert nicht mit FEHLING'scher Lsg., wird durch FeCl_3 oder HNO_3 nicht gefärbt, löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit schwach grüner, durch W. rot werdender Farbe; enthält ein CH_2O ; verd. SS. spalten beim Kochen Glucose ab, Emulsin hydrolysiert es, nicht aber Hefe; es ist physiologisch inaktiv. Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht *Octaacetylcalmatambin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$), weiße Nadeln aus A., F. 179–180°, ll. in h. A. oder Chlf., unl. in W.; $[\alpha]_D = -107,1^\circ$ (0,4201 g in 10 ccm Lsg. in Chlf.)

Bei der Hydrolyse mit Emulsin entstehen Glucose u. *Calmatambetin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das mit Ä. extrahiert u. aus Essigester umkristallisiert wird, F. 148–149°, wl. in k. W., ll. in A., Essigester, wl. in Ä., unl. in den übrigen Mitteln; ist inaktiv; löst sich in wss. NaOH u. färbt sich in dieser Lsg., schnell beim Kochen, gelb; diese Farbe entsteht auch beim Kochen mit FeCl_3 ; es reduziert FEHLING'sche Lsg., enthält CH_2O und verharzt durch Essigsäureanhydrid. Leitet man durch eine Lsg. von 2,5 g der Substanz in 50 ccm 1%ig. HCl Wasserdampf, so erhält man ein gelbes Destillat, in dem scharlachfarbene Krystalle, F. 91°, von der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ suspendiert sind; der Körper bildet Nadeln aus Ä., riecht aromatisch, ist sehr wenig mit Wasserdampf flüchtig, wl. in W., ll. in organischen Solvensien; unl. in SS. und k. Alkalien, löst sich aber in sd. wss. NaOH mit brauner Farbe; reduziert FEHLING'sche Lsg. (Proceedings Chem. Soc. 23. 183–84. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1228–32. Juli. Dartford. Kent. WELLCOME Chem. Works) FRANZ.

O. Carrasoo und M. Padoa, *Über eine neue Methode der Darstellung von N-Methylindol*. (Gaz. chim. ital. 37. II. 49–51. — C. 1907. I. 571.) ROTH-Cöthen.

Alfred Senior u. Percy Corlett Austin, *Die Kondensation von Aldehyden mit Gemischen von α -Naphthol und α -Naphthylamin*. Synthese von 7-Aryl- $[\alpha,\alpha\text{-N-CH-}\beta,\beta\text{-dinaphthacridinen}]$. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1387; C. 1906. II. 1505.) Zwischen den beiden Typen von *Dinaphthacridinen*, $\alpha,\alpha\text{-N-CH-}\beta,\beta$ und $\beta,\beta\text{-N-CH-}\alpha,\alpha$, zeigen sich bestimmte Differenzen in ihren Bildungsweisen und in der Fähigkeit, Hydride zu bilden. Während Formaldehyd, Acetaldehyd u. Propionaldehyd nur mit β -Naphthol und β -Naphthylamin, Benzaldehyd aber mit den Gemischen der α -Verbb. und der β -Verbb. kondensieren, vermögen substituierte Benzaldehyde, wie *o*-Toluylaldehyd, *m*-Toluylaldehyd, *p*-Toluylaldehyd, *p*-Methoxybenzaldehyd, *m*-Nitrobenzaldehyd nur $[\alpha,\alpha\text{-N-CH-}\beta,\beta]$ -Dinaphthacridine zu bilden, Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Vanillin u. Piperonal aber garnicht in Rk. zu treten.

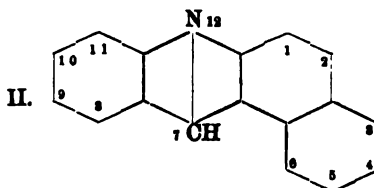
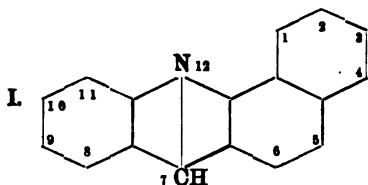


entsteht bei langsamem Zusatz von 5 g *o*-Toluylaldehyd zu dem erhitzten Gemisch von je 12 g α -Naphthylamin und α -Naphthol; nach dem Abkühlen gießt man das noch nicht erstarrte Prod. in ein Gemisch von A. und Methylalkohol, gießt dem A. dann ab u. behandelt den sähen Rückstand mit Aceton, bis er zu einem gelben, krystallinischen Pulver zerfällt; man erhält gelbliche Krystalle aus Bzl., F. 212° (215,5° korr.), all. in Chlf., CS_2 , l. in Bzl., Toluol, Eg., die Lsgg. fluorescieren. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gelber Nd., der bei 110° 1 H_2O verliert. — *Chloraurat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, gelbe Krystalle. — *Pikrat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$, Krystalle aus Bzl. oder PAc., F. 145° (147° korr.). — 7-*m*-Tolyl- $[\alpha,\alpha\text{-N-CH-}\beta,\beta]$ -dinaphthacridin, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}$, Krystalle aus Bzl., F. 251° (257° korr.), l. in Chlf., Bzl., Toluol, u. anderen organischen Mitteln. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gelbe Krystalle. — *Chloraurat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, gelbe Krystalle. — *Pikrat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N} \cdot$

$2\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 188° (191° korr.). — 7-*p*-Tolyl- $[\alpha, \alpha\text{-N-CH-}\beta, \beta]$ -dinaphthacridin, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}$, grünlichgelbe Rhomboeder aus Bzl., F. 221° (224° korr.). — Chloroplatinat, $(\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbe Krystalle. — Chloraurat, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, orange Krystalle. — Pikrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 229° (234° korr.). — 7-*p*-Methoxyphenyl- $[\alpha, \alpha\text{-N-CH-}\beta, \beta]$ -dinaphthacridin, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{ON}$, gelbe Rhomboeder aus Bzl., F. 257° (263° korr.). — Chloroplatinat, $(\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, orange Krystalle, verlieren bei 110° $1\text{H}_2\text{O}$. — Chloraurat, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{HAuCl}_4$, gelber Nd. — Pikrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, orange Krystalle aus Bzl., F. 192° . — 7-*m*-Nitrophenyl- $[\alpha, \alpha\text{-N-CH-}\beta, \beta]$ -dinaphthacridin, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, aus je 5 g α -Naphthylamin u. α -Naphthol und 2 g *m*-Nitrobenzaldehyd unter vorsichtigem Erhitzen, gelbe Krystalle aus Bzl., welche bis 300° nicht schm., fast unl. in Eg., wl. in Bzl. u. Toluol; die Legg. zeigen keine Fluorescenz. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbe Krystalle. — Chloraurat, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HAuCl}_4$, orange Krystalle. — Pikrat, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, flockiger Nd. aus Bzl. + PAe., F. 160° ($162,5^\circ$ korr.). (Proceedings Chem. Soc. 23. 185—86. 29/6.;] Journ. Chem. Soc. London 91. 1233—40. Juli. Galway. Queens College.)

FRANZ.

Alfred Senier und Percy Corlett Austin, *Die Synthese von Phenonaphthacridinen: Trimethylphenonaphthacridine*. Nach dem Verf. von SENIER und GOODWIN (Journ. Chem. Soc. London 81. 280; C. 1903. I. 811) erhält man aus Methylenjodid u. Pseudocumidin die beiden Trimethylphenonaphthacridine nur beim Arbeiten mit α - oder β -Naphthol, da bei Anwendung der Naphthylamine nur Dinaphthacridine gebildet werden.



I. 8,9,11-Trimethylpheno- $[\alpha\text{-N-CH-}\beta]$ -naphthacridin, $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}$, entsteht bei langsamem Zusatz von 1 Mol. CH_3J , zu einem sd. Gemisch von je 2 Mol. Pseudocumidin u. α -Naphthol als ein Salz, aus dem es durch Erwärmen mit wenig alkoh. NH_3 frei gemacht wird; es bildet grünlichgelbe Krystalle aus Bzl., F. 160° ($162,5^\circ$ korr.), fast unl. in k., ll. in h. Eg., l. Essigester, die Lösungen fluorescieren. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, orange Krystalle aus Eg. + HCl. — Chloraurat, $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, orange Krystalle aus Eg. + HCl. Verb. mit HgCl_2 , $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HgCl}_2$, gelber Nd. aus Eg. — Bistrimethylphenonaphthacridinhexabromid, $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_6 = \text{CHBr} \langle \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3 \rangle \text{NBr}_2 \cdot \text{NBr}_2 \langle \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3 \rangle \text{CHBr}$, entsteht als orangegelber Nd. durch eine w. Leg. von Br in Eg. aus der Leg. der Base in Eg. + Bzl. (vergl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1202; C. 1904. II. 1059). — Pikrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, orange Krystalle aus Bzl., F. 170° (172° korr.). Die Base entsteht auch in geringer Menge bei der Einw. von Methylenjodid auf das Gemisch von α -Naphthylamin und Pseudocumidin, konnte aber nicht rein erhalten werden. Die Rk. zwischen α -Naphthol, Pseudocumidin u. Paraformaldehyd (vgl. ULLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 910; C. 1900. I. 979) gibt weniger gute Ausbeuten.

II. 8,9,11-Trimethylpheno- $[\beta\text{-N-CH-}\alpha]$ -naphthacridin, $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}$, entsteht als HJ-Salz bei langsamem Zusatz von 5 g CH_3J , zu einem sd. Gemisch von 9 g Pseudocumidin und 10 g β -Naphthol; die Base wird durch NH_3 frei gemacht und aus A. umkrystallisiert; gelbe Nadeln, F. 136° (137° korr.), ll. in Aceton, Ä., Essigester. —

68*

Jodhydrat, $C_{10}H_{11}N \cdot HJ$, orange Krystalle aus Anilin, welche bei 300° noch nicht schm. — *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbes Pulver aus Eg. — *Chloraurat*, $C_{10}H_{11}N \cdot HAuCl_4$, gelber Nd. aus Eg. — *Pikrat*, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelber Nd. aus Bzl., swl. in Bal. und anderen Mitteln, bei ca. 262° Zers. Unter Anwendung von Paraformaldehyd wurde nur eine schlechte Ausbeute erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 185. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1240—46. Juli. Galway. QUEEN'S College.)

FRANK

Physiologische Chemie.

Matteo Spica, *Analysen von Trauben der Äinagegend; Vorkommen von Nitraten in einigen derselben und ihre Reduktion in den Mosten während der alkoholischen Gärung*. Keiner der 10 untersuchten Moste enthielt Nitrats, wohl aber 2 Arten von Trauben aus verschiedenen Gegenden. Auch der Saft dieser Trauben wie Nitrats auf, ebenso, aber in geringeren Mengen, die Traubenkämme u. noch weniger die Häutchen, während die Kernechen nitratfrei waren. Während der Gärung verschwinden die Nitrats zum Teil unter B. von Nitriten und dergl. Vor allem bestätigen die Unters. des Vfs., daß man aus dem bloßen Nachweis von HNO_3 in Wein durchaus noch nicht auf Wassereinsatz schließen darf. (Stas. sperim. agrar. ital. 40. 177—92. [Jan.])

ROTH-Cöthen.

Matteo Spica, *Über die Reduktion der in einigen Mosten enthaltenen Nitrats während der alkoholischen Gärung*. Die Beobachtung vom Vf. (vgl. vorst. Ref.), daß sich Nitrats in Trauben finden, ist bereits von METELKA (Ztschr. f. landw. Vera.-Wesen Österr. 7. 725; C. 1904. II. 1580) gemacht worden. Verss. mit nitrathaltigen Weinen, die teils in CO_2 -Atmosphäre im Licht, besw. im Dunkeln, teils an der Luft im Licht, besw. im Dunkeln gehalten wurden, ergaben, daß die Weine im Licht sich durchweg rascher klärten als im Dunkeln, besonders bei Luftzutritt. Die Zus. selbst der verschieden aufbewahrten Weine zeigte nur sehr geringe Unterschiede. Die Reduktion der Nitrats während der alkoh. Gärung trat vor allem bei O-Mangel im Wein, besw. in der Umgebung ein, indem nach Beginn der Gärung bei Mangel an O die Saccharomyceten wie Anaeroben behufs ihrer Ernährung die Nitrats angreifen unter teilweiser Reduktion zu Nitriten. Bei Zutritt von Luft und O, der das Reifen des Weines begünstigt, tritt sogar eine Neubildung der Nitrats ein. (Gas. chim. ital. 37. II. 17—22. 27/7. [24/3.])

ROTH-Cöthen.

A. Tschirch, *Über Pektin und Protopektin*. Vf. befaßt sich mit den Eigenschaften und Leistungen der pflanzlichen *Zellmembran*. Die Wachsbildung auf der Cuticula z. B. ist eine Leistung der Membran, die resinogene Schicht der schisogenen Sekretbehälter (der Sitz der Sekretbildung) ist eine Membranpartie. Die resinogene Schicht enthält oder besteht vornehmlich aus Schleimsubstanzen und bildet die „Auskleidungen der Interzellularen“. Der Vf. untersucht deren Verhältnis zu den Pektinsubstanzen und gemeinsam mit Rosenberg die Pektinbildung bei *Cydonia vulgar.*, *Ribes rubrum*, *Ribes Grossularia*, *Pirus Malus*, bei der Birne, Pflaume, Erdbeere, Himbeere u. Preiselbeere. Zur Färbung der Pektinsubstanzen empfehlen sich sehr verd. Legg. von Safranin, Methylenblau, Naphthylblau R, Methylgrün und ein Gemisch von Naphthylblau und Säuregrün J. EEE. Diese liefern aber nur so lange gute Färbungen, als noch die Interzellularsubstanz unverändert ist, d. h. bei ganz jungen Früchten. Sobald die Pektinmetamorphose eintritt, treten keine oder undeutliche Färbungen ein; die schönsten Färbungen liefert Neutralviolett (1 : 15000) u. Rutheniumrot (1 : 10000). Das beste Unterscheidungs-

verf. zwischen unveränderter und in Pektin übergeführter Interzellulärsubstanz ist das Kochen der Schnitte von reifen oder nahezu reifen Früchten mit 35–65%ig. Saccharoselg. (je nach der Reife und dem Zuckergehalt der Früchte). Dabei löst sich nur die in Pektin übergeführte Membranpartie auf, die ganz unveränderte Interzellulärsubstanz und die sekundäre Membran bleiben ungelöst.

Mittels dieser Proben konnten in der Zwischensubstanz zwei Körper unterschieden werden: Die normale Interzellulärsubstanz, charakterisiert durch ihre Färbbarkeit mittels der angegebenen Farbstoffe und durch die Unlöslichkeit in Zuckerlösung, und die sich nicht färbende, in Zucker l. eigentliche Pektinsubstanz, die aus der erstgenannten beim Reifen der Früchte entsteht. Ob die Interzellulärsubstanz, zu der auch die „Auskleidungen“ zu rechnen sind, ein Calciumpektat ist oder nicht, bleibt unentschieden. Der Vf. nennt den Körper *Protopektin* als Muttersubstanz des Pektins. — Die Interzellulärsubstanz besteht demnach aus Protopektin, die „Auskleidungen“ und wohl auch die Fächerungen der Vittae aus Pektin und Protopektin, die eigentlichen Pektinmembranschichten aus Pektin. Protopektin u. Pektin sind wohl zu den Hemicellulosen zu rechnen. — Die bisher isolierten Pektine waren kaum rein; man kann nun mittels der Zuckermethode zu reinen Pektinsuckerlagg. gelangen, indem man erst den Zucker und alle wasserlöslichen Substanzen mit k. W., dann die alkohollöslichen mit A. entfernt und schließlich mit starker Zuckerlösung auskocht. Die mit Schleimepidermen versehenen Samen müssen zuvor entfernt werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 237–42. [10/6.] Bern.)

BLOCH.

A. Fernbach u. J. Wolff, *Über die diastatische Verflüssigung des Stärkemehls*. In Fortsetzung früherer Vers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 363 u. 380; C. 1906. II. 1046) versetzen Vf. 5%ig. Stärkelsg. mit 4 ccm eines 10%ig. Malzbreies, vernichten nach wenigen Minuten durch konz. NaOH (2–3 Tropfen) die Wirkung des Malzes und bestimmen die Viscosität. Sie stellen den Einfluß von Salzen, SS. und Basen unter genau gleichen Bedingungen nochmals fest und finden, daß die diastatische Verflüssigung denselben Einflüssen, wie die unter Druck unterliegt. Geringe Mengen HNa_2PO_4 wirken ungünstig, während H_2NaPO_4 günstig die Verflüssigung beeinflußt. NaOH u. H_2SO_4 verhalten sich ähnlich und vergrößern die Viscosität. Neutralsalze sind meist inaktiv, nur BaCl_2 begünstigt die Verflüssigung in neutralen Stärkelsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 261–63. 22/7. [17/6.*])

LÖB.

Guido Borghesani, *Über die Pentosane von Soia hispida*. Angaben über den Gehalt verschiedener Soiaarten an Pentosanen fehlen in der Literatur. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Werte in %:

Samen von	Furfurol	Pentose	Pentosane
<i>Soia hispida tumida</i> var. <i>pallida</i> Hars	1,67	3,25	2,86
<i>Soia hispida platycarpa</i> var. <i>pallida</i> Hars	1,74	3,38	2,97
<i>Soia hispida platycarpa</i> var. <i>melanosperma</i> Hars	2,26	4,39	3,86
<i>Soia hispida platycarpa</i> var. <i>castanea</i> Hars	2,15	4,17	3,67
<i>Soia</i> , grün	2,11	4,09	3,60

(Stas. sperim. agrar. ital. 40. 118–20. Bologna. Chem. Lab. d. Zölle.) ROTH-Cöthen.

David Hooper, *Harsgummi des Mangobaums*. Eine Analyse dieser Substanz ergab 4,34% Feuchtigkeit, 79,16% Hars, 14,68% Gummi und 1,66% Asche. Das Hars war l. in A., Ä., Ohlf., Eg. und hatte die SZ. 66,55; das Gummi gelatinierte mit FeCl_3 -Lsg., gab mit Pb-Acetat einen weißen Nd. und wurde durch Boraxlsg. nicht angegriffen. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 718–19. 1/6.)

HENLE.

C. Gerber, *Das Lab der Rubiaceen*. (cf. S. 546.) Die Säfte des Labkrautes (*Galium verum* L.) und der heimischen Galiumarten werden auf ihr Gerinnungsvermögen roher und gekochter Milch gegenüber geprüft und zeigen gleiches Verhalten. Quantitative Messungen mit Krappsaft ergeben folgendes:

Temperatur:	Saftmenge:	Koagulationsgeschwindigkeit für 5 cm:	
		rohe Milch	gekochte Milch
70°	0,40 ccm	29 Min. 0 Sek.	5 Min. 20 Sek.
65°	0,40 "	26 " 30 "	3 " 45 "
62°	0,40 "	15 " 30 "	4 " 32 "
45°	0,80 "	6 " 30 "	4 " 30 "
40°	1 "	4 " 0 "	4 " 0 "
32°	1,50 "	6 " 30 "	8 " 0 "

Es genügt, rohe Milch einige Minuten auf 77–79° zu erwärmen, um ihr die Empfindlichkeit der gekochten gegenüber Krappsaft zu geben, während halbetündiges Erwärmen auf 75° den Widerstand der rohen Milch bestehen läßt. Das Lab des Krappes beginnt bei 62° seine Aktivität zu verlieren, doch ist die Abschwächung roher Milch gegenüber viel stärker als gekochter. Nach Erwärmen auf 80° ist es gegen erstere unwirksam, während die gekochte Milch von auf 100° erwärmtem Saft noch koaguliert wird. Das Lab der Rubiaceen scheint zwischen dem Cruciferenlab und dem tierischen Lab zu stehen. Wie jenes koaguliert es bei höherer Temperatur gekochte Kuhmilch besser als rohe, wie dieses bei niedriger Temperatur (43–44°) rohe besser als gekochte. Wie das tierische Lab verändert es seine Empfindlichkeit gegenüber roher auf 77–80° erwärmter Milch beträchtlich, aber in entgegengesetztem Sinne, wodurch es sich wieder an den Typus des Cruciferenlabs anschließt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 284–86. 22/7.) LÖB.

Gabriel Bertrand, *Einfluß der Säuren auf die Wirkung der Laccase*. Nach früheren Vers. des Vf. kann Laccase als eine Art Mn-Salz aufgefaßt werden, das durch Hydrolyse in einen organischen, schwach sauren Rest und in MnO zerlegt wird: $E''Mn + H_2O = E''H_2 + MnO$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1355; C. 97. II. 177). Da MnO als O-Überträger wirkt, so muß die oxydierende Wrkg. der Laccase durch Verminderung der Hydrolyse, also durch Säuresatz abnehmen. In der Tat findet Vf. durch geringe Mengen S. die erwartete Verminderung, deren Wert mittels Guajacollsg. ermittelt wurde, indem die S-Konzentration, bei der keine Färbung mehr auftrat, aufgesucht wurde. Es zeigte sich, daß bei der sehr aktiven Laccase des Wachsumach (*Rhus succedanea* L.) H_2SO_4 in einer Verdünnung von $\frac{1}{5}$ Grammolekül in 500000 l die Oxydation aufhebt. Ähnlich wirken HCl, H_2PO_4 , H_2AsO_4 , $HCOOH$, CH_3COOH , Buttersäure, Benzoesäure, Milchsäure. Stärker als diese wirken außer H_2SO_4 noch Oxalsäure, Weinsäure u. Citronensäure. Auch $KHSO_4$ u. saures Kaliumoxalat hemmen die Oxydation stark, während Kaliumditartrat und Monokaliumcitrat weniger wirksam sind. H_2BO_3 , CO_3 , H_2PO_4 und H_2AsO_4 hingegen, bei denen ein H-Atom durch K oder Na ersetzt ist, Citronensäure, bei der zwei oder drei H-Atome durch Alkalimetall ersetzt sind, sind ganz inaktiv. Die H-Atome mehrwertiger SS. sind also nicht gleichwertig. Die die Oxydation verhindernden Stoffe sind gegen Lackmus, Phenolphthalein und Helianthin sauer; die unwirksamen nur gegen die beiden ersteren, gegen Helianthin aber neutral. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 340–43. [29/7.]) LÖB.

Em. Perrot und A. Goris, *Die Teeblüte*. Vf. geben eine Beschreibung der morphologischen und histologischen Eigenschaften der Teeblüte von Tonkin und

folgende beiden Analysen: W. 10%, und 9,20%, Asche 2,80%, und 2,50%, Kaffein (aus trockenem Tee) 2,10%, und 2,18%. Die Asche enthält Mn und Fe. Die Ggw. dieser beiden Metalle deutet auf das Vorhandensein einer Oxydase (Teease) hin. Vff. empfehlen, ein wenig Teeblüte den gewöhnlichen Teeblättern zuzusetzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 392—96. Juli. Paris.) LÖB.

Gertrude S. Burlingham, *Untersuchung des Einflusses von Magnesiumsulfat auf das Wachstum von Keimlingen*. Es wird allgemein angenommen, daß Magnesiumsalze in Abwesenheit von Ca hemmend auf das Pflanzenwachstum einwirken. Verfasserin berichtet über Verss. zur Ermittlung des Einflusses, den Magnesiumsulfat auf das Wachstum von Keimlingen ausübt. Diese Verss., die in der Hauptsache mit Keimlingen von *Abutilon abutilon* ausgeführt wurden, führten zu den folgenden Resultaten:

Magnesiumsulfat übt in Legg. von größerer Konzentration als $\frac{m}{8192}$ eine toxische Wrkg. auf die meisten Keimlinge aus. Der Grad der Toxizität wechselt mit der Art des Keimlings und den sonstigen Bedingungen. Eine $\frac{m}{8192}$ -Legg. wirkt toxisch auf Erbsenkeimlinge, schwach fördernd auf *Abutilon*, dagegen deutlich fördernd auf Maiskeimlinge. Die maximale Förderung des Wachstums wird durch Magnesiumsulfatlegg. hervorgerufen, deren Konzentration $\frac{m}{32768}$ bis $\frac{m}{131072}$ beträgt. Der Punkt der stärksten Wrkg. hängt wiederum von der Art des Keimlings ab. Wird $MgSO_4$ in der geeigneten Verdünnung angewendet, so vermag es ein Gesamtwachstum hervorzurufen, welches das Wachstum des Keimlings beim Kontrollvers. nahezu um das Doppelte übersteigt. Bei *Abutilon*keimlingen erreichte die Hauptwurzel die 15-fache Größe wie beim Kontrollvers. Aber nicht nur das Wachstum der Hauptwurzel wird gesteigert, sondern auch die Nebenwurzeln entwickeln sich früher und zahlreicher und werden größer. Die fördernde Wrkg. ist aber nicht auf das Wurzelsystem beschränkt, auch die Stammteile werden größer. Calciumnitrat übt bei gleicher Konzentration nur eine sehr geringe fördernde Wrkg. aus. Außer daß Magnesiumsulfat in Verdünnungen von $\frac{m}{16384}$ bis $\frac{m}{524288}$ fördernd auf das Wachstum von Keimlingen ausübt, erhöht es auch deren Lebensfähigkeit. Die in Magnesiumsulfatlegg. gewachsenen Keimlinge überlebten die Keimlinge der Kontrollverss. um 2—3 Wochen und zuweilen noch länger.

Aus den Unterss. der Verfasserin ergibt sich, daß Magnesiumsulfat bei Abwesenheit anderer Salze nicht unbedingt eine schädigende Wrkg. ausübt, sondern daß die Wrkg. im Gegenteil eine sehr fördernde sein kann. Die hemmende Wrkg. wird durch die Ggw. relativ großer Mengen von Mg in der Legg. veranlaßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1095—1112. Juli. Labb. of the New York Botanical Garden.) ALEXANDER.

Giovanni Salomone, *Das Mangan und die Entwicklung der Pflanzen*. II. Mitteilung. Auch Verss. im offenen Felde bestätigten die früheren (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1015; C. 1906. II. 532) guten Erfahrungen über den Einfluß des Mangans auf die Vegetation. Am günstigsten wirkten bei Getreide $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ und MnO_2 . Humushaltigem Boden kann man ohne Schaden verhältnismäßig mehr Mangansalz zuführen als anderen Böden. Die folgende Tabelle enthält, bezogen auf 1 ha, die Menge Mangansalz in kg, die den höchsten Ertrag ergibt, u. daneben diejenige, die bereits in wenigen Tagen den Tod der Pflanzen bedingt:

Natur des Salzes	Menge an Mn, die die höchste Entw. bedingt (pro ha)	Menge an Mn, die tödlich wirkt (pro ha)	Natur des Salzes	Menge an Mn, die die höchste Entw. bedingt (pro ha)	Menge an Mn, die tödlich wirkt (pro ha)
Mn(NO ₃) ₂	40,26	64,72	MnC ₂ H ₃ O ₆	47,12	74,44
MnSO ₄	38,53	63,81	MnSO ₄	16,25	18,96
MnCl ₂	36,04	61,54	K ₂ MnO ₄	20,43	27,19
MnCO ₃	42,17	68,09	KMnO ₄	10,25	15,81
Mn(C ₂ H ₃ O ₆) ₂	44,67	71,23			

Auch diese Verss. bestätigten die früher aufgefundene Abhängigkeit der Toxizität der Mn-Salze von ihrer Dissoziation und der Funktion des Mn als elektro-negatives Element. Das Mangan häuft sich besonders in den Blättern u. vor allem in den Früchten an; es wandert in den Pflanzensellen analog wie die N-Substanzen und der Phosphor, so daß man an eine Verb. dieser Elemente denken kann, vor allem an eine ziemlich beständige Bindung zwischen Mangan und den Protein-substanzen. (Stas. sperim. agrar. ital. 40. 97—117.) ROTH-Cöthen.

P. Carles, *Fluor in den Schalen der nichtmarinen Mollusken*. In Fortsetzung früherer Beobachtungen (S. 342) teilt Vf. mit, daß Muscheln des Tarnflusses in 100 g an Fluoriden 3—4 mg, Teichschnecken und Tellerschnecken 2—3 mg, Landschnecken (der Gironde und aus Burgund) 2—3 mg enthalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 101—2. 1/8.) LÖB.

H. Fühner, *Über die hämolytische Kraft der Alkohole* (cf. S. 165). Vf. verteidigt das von ihm mitgeteilte Gesetz, daß jeder höhere normale Alkohol hämolytisch dreimal wirksamer ist als der unmittelbar vorhergehende, und bringt für A., n-Propylalkohol und n-Butylalkohol neue bestätigende Daten (die früheren cf. Zentralblatt f. Physiol. 20. 117; C. 1906. II. 137). Weiter wendet sich Vf. gegen eine Kritik seiner Arbeit von VANDEVELDE, der des Vfs. Methode für nicht einwandfrei hält und andere Werte erhalten hat (s. nachfolgendes Referat). Da die höheren Alkohole swl. in W. sind, hat Vf. Mischungen mit A. angewandt und ungefähr gleiche Werte wie ohne A. bei Berücksichtigung von dessen Einfluß erhalten. Die Differenzen hält er bei einer physiologischen Methode nicht für schwerwiegend. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 221—24. Juni. [16/4.] Würzburg. Pharmak. Inst. d. Univ.) LÖB.

A. J. J. Vandevelde, *Quantitative Ermittlungen durch Hämolyse*. (Antwort auf die Arbeit von H. Fühner: *Über die hämolytische Kraft der Alkohole*.) (Siehe vorst. Referat.) Vf. nimmt die Priorität der Beobachtungen über Hämolyse durch Alkohole auf Grund seiner Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Belgique 19. 288; C. 1906. II. 74; woselbst die frühere Literatur nachzusehen) für sich in Anspruch, nachdem bereits HAMBURGER und KOEPPE die hämolytische Methode ausgearbeitet und benutzt haben. Vf. findet das FÜHNERsche Gesetz nach seinen Werten an Alkoholen nicht bestätigt und hält seine Einwendungen gegen FÜHNERs Methode aufrecht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 225—29. Juni. [27/5.]) LÖB.

Fritz Dautwitz und Karl Landsteiner, *Über Beziehungen der Lipide zur Serumhämolyse*. Im Verfolg von Verss., die Kenntnis der antihämolytischen lipoidartigen Stoffe zu erweitern, konnten Vff. feststellen, daß bei Verwendung gleichartigen Blutes und Extraktes der durch Aceton fällbare Teil der Extrakte eine beträchtlich stärkere antihämolytische Wrkg. haben kann, als der in Aceton lösliche

Anteil. Die Wrkg. des Acetonpräcipitates übertrifft meist merklich die des Gesamtextraktes. Die Hemmung wird in einigen Verss. schon durch auffallend kleine Substanzmengen hervorgerufen und zeigt, wenn Meerschweinchen- u. Schweineblut zum Vers. verwendet wird, deutliche Spezifität. Es darf hingegen nicht übersehen werden, daß bei anderen Kombinationen (Hühnerserum-, Meerschweinchen- und Schweineblut) die Hemmungswrkg. des Extraktes, sowie der daraus hergestellten Fraktionen erstens beträchtlich geringer ist u. zweitens keine deutliche Spezifität hat. Die Hemmungswrkgg. der Extrakte verhalten sich so, daß der durch Aceton fällbare Teil auf die hitzebeständige Komponente normaler Serumhämolyse wirkt, nicht aber der Immunhämolyse. Hingegen hemmt der bei der Ausfällung nicht niedergeschlagene Teil der Extrakte den Effekt des sogenannten Komplements, und zwar sowohl bei Normal- als bei Immunserum. Dieser Effekt ist im Falle der normalen Sera meist beträchtlich geringer als der durch die andere Fraktion des Extraktes bewirkte. Bei Verss. über die lysinogene Wrkg. von entfetteten Stromata zu der der extrahierten fettartigen Substanzen zeigten sich die Extrakte von viel geringerer lysinogener Wirksamkeit als die Stromata. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 431—52. Mai. Wien. Pharmokolog. u. patholog. anatom. Inst.) BRAHM.

W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blankama, *Der Zucker aus Froscheiern*. Durch Hydrolyse der schleimigen Umhüllung von Froscheiern mittels verd. HCl wurde *Galactose* erhalten. (Chemisch Weekblad 4. 407—11. 29/8. Amsterdam.)

HENLE.

F. Maignon, *Verteilung des Muskelglykogens bei ernährten und hungernden Individuen. Einfluß der Jahreszeiten auf den Gehalt der Muskeln an Glykogen*. Der Glykogengehalt entsprechender Muskeln der linken und rechten Seite zeigt bei ernährten Hunden große, unregelmäßige Unterschiede, die unter dem Einfluß des Hungers abnehmen. Die Verteilung des Glykogens auf die verschiedenen Teile eines Muskels (Schenkelmuskel des Hundes) ist stets zugunsten der mittleren Partien und im übrigen anscheinend regellos. Im Hungerszustand wird die Verteilung regelmäßiger.

Der Gehalt der Muskeln an Glykogen zeigt außer individuellen Schwankungen eine ausgesprochene Abhängigkeit von der Jahreszeit, besitzt im Februar und März ein Maximum und im Sommer, etwa im Juli, ein Minimum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 334—37. [29/7.*])

LÖB.

A. Guillaumin, *Milchiger, Nucleoalbuminoid enthaltender Urin*. Die mikroskopische und chemische Analyse dieses selten vorkommenden Urins ergab die Ggw. von Fett (3,30 g im l) und eines Nucleoalbuminoids (0,19 g im l), aber kein Albumin. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 410—11. Juli.)

LÖB.

Leo Pollak, *Über die Abspaltung von Aceton aus acetessigsäuren Salzen durch Organauszüge und Eiweißkörper*. Bei Digestion von acetessigsäurem Na mit Blutserum oder Organauszügen erfolgt ein beschleunigter Zerfall des Salzes unter Abspaltung von CO₂ und B. von Aceton. Die wirksame Substanz im Serum erwies sich als ein organisch nicht dialysabler Körper, der hitzebeständig ist und nicht fermentartig wirkt. Die Vermutung, daß im Serum die Eiweißkörper das wirksame Agens darstellen, konnte bestätigt werden. Durch Umfällen gereinigtes Globulin, sowie kristallisiertes Serumalbumin zeigen deutlich eine spaltende Wrkg. Andere gereinigte Eiweißkörper, wie Casein (HAMMARSTEN) und kristallisiertes Edestin, haben den gleichen Einfluß. Dieselbe Wrkg. zeigen ferner das Wittepepton, sowie durch fraktionierte Salsfällung aus demselben isolierte Hetero- u. Deuteroalbumose. Aber auch abiurete Spaltungsprod. des Eiweißes sind wirksam, ebenso reine Amino-

säuren, wie Leucin, Alanin etc. ferner gewisse Amide. Von anorganischen Substanzen kommen nur die Ammoniumsalse in Betracht. Gemeinsam ist allen diesen Substanzen das Vorhandensein von NH_2 -Gruppen. Die zu den Vers. benutzte colorimetrische Methode beruht auf der Rotfärbung durch Eisenchlorid. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 233 bis 250. Wien. K. K. serotherapeutisches Inst.) BRAHM.

O. Matter, *Über die Färbung des Harnes bei Lysolvergiftung.* Im Gegensatz zu der in der Literatur vorhandenen Angabe, daß Urin sich nach Lysolvergiftung nicht dunkel färbt, konnte Vf. eine starke Dunkelfärbung des Harnes nach Lysolvergiftung feststellen. Eine Entscheidung, ob Carbol- oder Lysolvergiftung vorliegt, läßt sich aus der Dunkelfärbung des Harnes nicht ziehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 251—52. Straßburg. 3/6. Bürgerhospital.) BRAHM.

Oh. Percher u. Oh. Hervieux, *Harnfärbung als Folge der Einnahme von Indolcarbonsäure.* Nach früheren Vers. der Vff. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 486; C. 1905. II. 1276) tritt im Urin von Tieren nach innerlicher Darreichung der Homologen des Indols: Skatol, 2-Methylindol, 2,3-Dimethylindol, Äthylindol nicht die Indigofärbung auf, sondern es bildet sich nach Zusatz von HCl rote Färbung und später unter Entfärbung der Fl. Ausscheidung von in CHCl_3 swl. Flocken, die in Amylalkohol ll. sind. Die Seitenketten werden also nicht im Organismus abgespalten. Auch die Indolcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{--C--COOH}$, oder ihr Äthylester verliert im Organismus nicht CO_2 , führt daher im Urin auch nicht zur Indicanbildung, sondern der Urin gibt bei Zusatz von HCl u. einem schwachen Oxydationsmittel Violettfärbung, die nur schwer in CHCl_3 übergeht. Nach dem Einengen des Urins im Vakuum löst sich aber der Farbstoff leicht in CHCl_3 , das durch NaOH entfärbt wird, während nach erneutem HCl -Zusatz die Färbung wiederkehrt. Es resultiert also auch hier kein direktes Derivat des Indoxyls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 345—47. [29/7.*].) LOB.

Gennaro d'Errico, *Über die physiko-chemischen Verhältnisse und die Harnsekretion bei Hühnern. Experimentelle Untersuchungen.* Vf. stellt Vers. an, um die verschiedenen Mechanismen der Regulierung des osmotischen Druckes in tierischen Fl. zu erklären, besonders die *Bedeutung der Nierenfunktion der Vögel.* Es wurde ein systematisches Studium der physiko-chemischen Eigenschaften des normalen Urines der Vögel im Vergleich mit denjenigen des Blutes angestellt, ferner die Harnsekretion bei Vögeln, bei denen der osmotische Druck des Blutes durch intravaskuläre Injektionen von hypertensischen und hypotonischen Kochsalzlagg. erhöht oder vermindert war. Die Vögel sind nach den Vers. des Vfs. viel weniger als die Säugetiere mit Schutzeinrichtungen gegen starke Erhöhungen der Molekularkonzentration ihrer zirkulierenden Fl. ausgestattet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 453—69. Mai. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) BRAHM.

Ivar Bang, Malte Ljungdahl und Verner Bohm, *Untersuchungen über den Glykogenumsatz in der Kaninchenleber.* Vff. teilen Vers. mit über die Bedeutung des Nervensystems für die Sekretion des *Leberensyns.* Bestiglich des Glykogenumsatzes beim Kaninchen nach dem Nackenschlage wurde festgestellt, daß die nach einer Erschütterung auftretende Glykosurie wenigstens in dem ersten Stadium auf einer Hypersekretion der Leberdiastase beruhen kann. Die Zuckerproduktion beim Zuckerstich stammt von einem Glykogenumsatz in der Leber her und wird durch das spezifische Leberensynm verursacht. Vff. glauben in Übereinstimmung

mit ihren Befunden nach Vagusreizung, die nach Nervenreizung auftretende Glykorie prinzipiell als einen Muskeldiabetes ansehen zu können, der sekundäre einen Leberdiabetes bewirkt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 1—34. Juni. [21/2.] Lund. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.)

BRAHM.

Carlo Gioffredi, *Die Zerstörung des Adrenalins im Organismus*. Das Adrenalin wird in einigen Organen und Geweben in ein inaktives Prod. umgewandelt; am wirksamsten sind in dieser Hinsicht die Leber und das Blut, weniger die quergestreifte Muskulatur. Andere Organe, Niere, Lunge, Gehirn, zeigten keine nennenswerten Einw. auf die Giftigkeit des Adrenalins. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 127 bis 161. Februar-April. 1907. [Oktober 1906.] Neapel. Inst. di Farmacol. Sperim. della R. Scuola Sup. die Medic. Veterin.).

ROMA.

W. Falta, F. Grote u. R. Staehelin, *Versuche über Stoffwechsel und Energieverbrauch an pankreaslosen Hunden*. Vff. schließen aus ihren bisherigen Vers., daß die völlige Ausschaltung des Pankreas aus dem Stoffwechsel zu einer enormen Steigerung des Eiweißzerfalles führt, der die gewöhnliche Hungerszersetzung um 300—500% übertreffen kann. Der vollständige Mangel an Kohlehydraten ist in erster Linie die Ursache für die enorme Steigerung des Eiweißzerfalles. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 199—231. August. Basel. Mediz. Klinik.)

BRAHM.

Agénore Zeri, *Ist Pilocarpin ein Cholagogum?* Nach den Vers. muß diese Frage verneint werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 35—56. Januar-März. 1907. [April 1906.] Rom. Inst. di Clinica medica della R. Univ.)

ROMA.

Alexandre Hébert, *Die relative Giftigkeit der Chrom-, Aluminium- und Magnesiumsalze; Vergleich mit der entsprechenden Eigenschaft der seltenen Erden*. Die Vers. werden, wie die früheren (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 690; C. 1907. I. 127) angestellt und ergeben für die Abnahme der Giftigkeit gegenüber Fröschen u. Meerschweinchen die Reihenfolge: Zr, Th, Cr, Al, Ce, La, Mg. Die vier ersten Metalle sind ausgesprochene Gifte für Tiere und niedere Organismen (Aspergillus, Hefe, Diastase, Emulsin), während die drei letzten mehr oder weniger unschädlich sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 337—40. [29/7.*])

LOB.

J. Chevalier und A. Goris, *Pharmakodynamische Wirkung des Colatins* (cf. S. 417). Das Colatin kommt in der Colanuß in lockerer Verbindung mit Kaffein vor. Vff. untersuchten seine Wrkkg. bei intravenöser Applikation. Es ist wenig giftig und ruft erst bei stärkeren Dosen ausgesprochene Erscheinungen hervor, die den durch Kaffein veranlaßten bezüglich der Wrkg. sowohl auf das Muskelsystem wie auf den nervösen App. so entgegengesetzt sind, daß es als Gegenmittel bei Kaffeinvergiftungen indiziert sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 354 bis 355. [29/7.*])

LOB.

A. Sartory, *Schädliche Wirkung gewisser anorganischer und organischer Substanzen auf die Fische*. Nach einer Übersicht über die früheren einschlägigen Vers. teilt Vf. mit, daß nach seinen Unters. mit Strychninsulfat, Atropinsulfat u. Morphinchlorhydrat kleinere Fische (Goldfische, kleine Karpfen, Gewicht 15—20 g) schnell vergiftet werden. 0,003—0,004 g Strychninsulfat im l wirken tödlich unter Erzeugung heftiger Krämpfe, die beim Übertragen der Fische in frisches Flußwasser aufhören. Trotzdem sterben die Tiere nach 3 Tagen. Atropinsulfat wirkt erst in Mengen von über 0,20 g im l tödlich, während Morphinchlorhydrat bis 1,9 g im l vertragen wird. Die Fische scheinen sich an letzteres gewöhnen zu können, so daß man nach und

nach die Dosis auf 2,30 g im l steigern konnte. (Bull. d. Science Pharmacol. 14. 397—400. Juli.) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Henneberg, *Bakteriologische Untersuchungen über Weinessiggärung*. Die verschiedene Beschaffenheit der Hautbildungen auf der Oberfläche säuernder Essigmaischen in den Weinessigfabriken, die nach dem Orleansverf. arbeiten, ist auf das Vorhandensein verschiedener Pilze, Essigbakterienarten und Kahlhefen, zurückzuführen. Letztere sind stets schädlich, da sie Essigsäure verzehren; aber auch manche Bakterienarten sind Schädlinge, weil sie nur sehr langsam säuern (*B. xylinum*) oder den Essig trüben (*B. ascendens*). Es empfiehlt sich daher die Anwendung von Reinkulturen in der Essigfabrikation. Nach den Verss. des Vf. eignen sich dazu besonders *B. orleanense* und *B. xylinoides* (vergl. auch Dtsch. Essigind. 9. 161; 10. 89; C. 1905. II. 157; 1906. I. 1796), welche Arten wahrscheinlich identisch sind. Um in dem auf Essig zu verarbeitenden Wein die Essigsäure, die Kahlhefen und unerwünschten Essigbakterien abzutöten, genügt ganz kurzes Erhitzen auf 48—50°. Essigmaischen sollen nicht über 2—2,5%, Anfangssäure und auch von vornherein nicht allzuviel A. enthalten; indessen gewöhnen sich die Bakterien sehr rasch an größere Säure- und Alkoholgengen. Eventuell in größerer Menge vorhandene schädliche SS. (Weinsäure) müssen mit Soda abgestumpft werden.

Der zu verwendende Wein wird zunächst durch einige Vorproben auf seine Brauchbarkeit geprüft, bei 50° pasteurisiert und durch Hautübertragung mit einer Reinkultur oben genannter Arten, die von der Versuchsanstalt Berlin besogen werden kann, geimpft. Die Haut entwickelt sich sehr schnell, die Gärung geht rasch von statten, der gewonnene Essig ist völlig blank und besitzt hervorragend schönes Aroma. Auch bei Anwendung absoluter Reinkulturen kann die Haut ein sehr verschiedenes Ansehen haben. Meist bildet sich eine Seidenpapierhaut, manchmal aber auch eine lederartig zähe Xylinumhaut, oft beide nebeneinander. Das Auftreten der Xylinumhaut ist im höchsten Grade unerwünscht, da sie die Oxydation erheblich beeinträchtigt; Versuche, ihre Bildung zu verhindern, sind in Angriff genommen. (Dtsch. Essigind. 11. 261—63. 9/8. 269—71. 16/8. [9/6*].)

MEISENHEIMER.

F. Rothenbach und W. Hoffmann, *Untersuchungen über die näheren Eigenschaften der Alkohoxydase*. Die Verss. wurden angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Wrkg. der Essigbakterienoxydase durch H_2O , begünstigt wird. Zur Verwendung kamen Reinkulturen von Weinessigbakterie β -B (HENNEBERG), welche auf Weinmaische gestüchtet wurden. Die Bakterien wurden in der üblichen Weise (BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 634; C. 1903. I. 730; BUCHNER u. GAUNT, LIEBIGS Ann. 349. 140; C. 1906. II. 1513; ROTHENBACH u. EBERLEIN, Dtsch. Essigind. 9. 233; C. 1905. II. 642) in das Acetondauerpräparat verwandelt, mit Sand, Kieselgur und $CaCO_3$ verrieben und mit 4%ig. Alkohol ohne oder mit Zusatz von 0,5% H_2O , bei Gegenwart von Toluol angesetzt; durch beide Verss. wurde 3 Tage lang Luft hindurch geleitet. In dem Vers. ohne H_2O , hatten 2,3 g Dauerbakterien 0,0582 g, in dem Vers. mit H_2O , die gleiche Bakterienmenge nur 0,0450 g Essigsäure gebildet. Das H_2O , veranlaßte also keine erhöhte Säurebildung. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 368. 22/8.)

MEISENHEIMER.

E. Kayser u. H. Marchand, *Einfluß der Mangansalze auf die alkoholischen Hefen*. Setzt man einer Mischung von Trauben- oder Fruchtuckerlag. und Hefe geringe Mengen eines Mn-Salzes zu, so wird die Gärung weiter geführt, als ohne

den Zusatz. Die Wrkg. auf Traubenzucker ist stärker, als die auf Fruchtzucker. Einige Werte sind die folgenden:

		Verschwundener Zucker in %	
		Fruchtzucker	Traubenzucker
Hefe	ohne Mn-Salz	94,4	93,5
	mit Mn-Salz	95,0	95,6
	ohne Mn-Salz	77,4	97,2
	mit Mn-Salz	81,3	99,2
	ohne Mn-Salz	96,9	94,3
	mit Mn-Salz	98,0	93,3

Vff. empfehlen die Anwendung von Mn-Salzen in h. Ländern, wo die Gärung häufig langsam verläuft, und erwähnen die bei der Hefe zu berücksichtigenden Faktoren: Zuckergehalt, Säuregrad, Temperatur, Rasse, Alter, Zustand, Ursprung und Gewöhnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 343—45. [29/7.*].) LÖB.

H. G. Ringeling, *Näheres über die Absterbetemperatur der Colibakterien*. Nach JONG u. DE GRAAFF sollen Coliarten existieren, die, 30 Min. lang in Milch einer Temperatur von 65—66° ausgesetzt, noch lebensfähig bleiben. Mit Rücksicht auf diese Behauptung wurde eine solche Coliart im OSTWALDSchen Thermostat $\frac{1}{2}$ Std. lang in Bouillon und in Milch der Einw. einer Temperatur von 65—66° überlassen, und alsdann auf ihre Entwicklungsfähigkeit untersucht. Es zeigte sich, daß die Organismen eine derartige Behandlung nicht aushalten, und die gegenteiligen Resultate von JONG u. DE GRAAFF müssen darauf zurückgeführt werden, daß bei deren Methode nicht alle Organismen wirklich der angegebenen Temperatur ausgesetzt waren. (Chemisch Weekblad 4. 471—76. 20/7. Amsterdam.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hermann C. T. Gardner, *Über antiseptische und desinfisierende Mittel*. Es werden Geschichte, Eigenschaften und Verwendung der Antiseptica besprochen u. einige Methoden zu deren Untersuchung beschrieben. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 744—45. 8/6.) HENLE.

H. Schnegg, *Das neue Montanin*. (Vgl. LINDNER u. MATTHES, Dtsch. Essig-ind. 8. 20; C. 1904. I. 686. WILL u. BRAUN, Ztschr. f. ges. Brauwesen 27. 521; C. 1904. II. 1077.) Dieses Desinfektionsmittel wird neuerdings als Prod. von konstanter Zus. in den Handel gebracht. Es enthält 28—30% *Kieselfluorwasserstoffsäure*, wovon etwa 90% als freie S. vorhanden sind, und ist praktisch eisenfrei (nicht mehr als 0,07% Fe). Zur Prüfung auf die *keimtötende Wrkg.* wurden 10 cem mit 0,1—3% *Montanin* versetzter Nährlg. mit $\frac{1}{2}$ cem Organismenbrei, bezw. -aufschlammung vermischt, nach 15 Min. bis 24 Stdn. je 1 Platinöse voll herausgenommen und in frische Nährlg. übertragen. Die Beobachtungsdauer betrug 6 Tage. Zur Unters. kamen verschiedene Hefen, Schimmelpilze und Bakterien, sowie eine Mischung von Organismen, wie sie in einem Betriebe vorgefunden wurde. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben; es werden z. B. Hefen durch 12-stdg. Einw. einer 0,4%ig. und 2-stdg. Einw. einer 2%ig. Lsg. getötet; ähnliche Zahlen gelten für Bakterien und Schimmelpilze. Die größte Widerstandsfähigkeit zeigte *Monilia*, welche erst nach 24-stdg. Einw. einer 2%ig. Montaninlsg. die Keimfähigkeit verlor. — Was die *entwicklungshemmende Kraft* des Präparates betrifft, so sind schon in 0,1%ig. Lsgg. über 50% der untersuchten Organismen

nicht mehr wachstumsfähig; eine 0,4%ig. *Leg.* verhindert jede Entw. — Das neue Montanin übertrifft das frühere Präparat zwar nur wenig in seiner keimtötenden und entwicklungshemmenden Kraft, empfiehlt sich aber durch die Konstanz seiner Zus. und seiner Eisenfreiheit. (*Ztschr. f. ges. Brauw.* 30. 407—12. 2/3. 420—24. 9/8. Weihenstephan.) MEISENHEIMER.

E. Manceau, *Über den Coccus anomalus und die Blausucht der Champagnerweine.* Vf. wendet sich gegen die Ansicht von MAZÉ und PACOTTET (S. 834), daß die Blausucht durch eine Mikrobe, *Coccus anomalus*, veranlaßt sei, und betont im Anschluß an frühere Verss. mit KAYSER (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 247; C. 1906. II. 697), daß bald chemische Ursachen, bald Mikroben der verschiedensten Art Blausucht hervorrufen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 352—53. [29/7.*]) LÖB.

Oh. Girard u. Truchon, *Über die Destillation des Weines im luftleeren Raum.* Wird Wein im luftleeren Raum und bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur destilliert, so wird ein Brantwein von viel feinerem Geschmacke erhalten, als solchen über freiem Feuer oder mit Dampf destillierte Weinbrantweine besitzen. Der Rückstand verliert dabei nicht an Güte gegenüber dem ursprünglichen Weine und ist in seiner Zus. nicht verändert; er ist klar und scheidet auch selbst nach Monaten keinen Nd. ab. Nur der Farbstoff schlägt leicht in Gelb um, wie dies alte Weine tun. Durch Verss., deren Ergebnisse in einer Tabelle ausführlich zusammengestellt sind, zeigen Vf., wie diese alkoholfreien Rückstände, abgesehen vom direkten Genusse, nutzbar zu machen sind durch Vermischen mit Wein, A. oder Essigsäure, durch Wiedervergären nach Zusatz von Zucker u. a. m. (*Moniteur scient.* [4] 21. II. 441—44. Juli.) RÜHLE.

H. C. Gore, *Untersuchungen von Apfelsaft.* Vf. berichtet über die Unterss. von Apfelsäften, und zwar: a. der Säfte ausgesauhter Äpfel für die Ciderfabrikation, b. von Säften, die den Ciderfabriken zu verschiedenen Zeiten während der Saison entnommen wurden, c. von Säften bestimmter, in Nehawka gewachsener Apfelsorten, d. der Säfte von Sommeräpfeln, mit Rücksicht auf deren Verwertbarkeit für die Essigfabrikation, und e. der Säfte faulender Äpfel. Betreffs der Resultate sei auf das Original verwiesen, nur sei erwähnt, daß es nach den Unterss. des Vf. bei der Fabrikation von Essig normaler Stärke sehr störend wirken kann, wenn dem Saft gesunder Äpfel sauer gewordener Apfelsaft zugemischt wird. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 29. 1112—19. Juli. Bureau of Chem. Division of Fooda.)

ALEXANDER.

Medizinische Chemie.

H. M. Vernon, *Die Löslichkeit von Luft in Fetten und ihre Beziehung zur Taucherkrankheit.* Bei niedriger Temperatur lösen Fette etwa fünfmal soviel Stickstoff als ein gleiches Volumen W. oder Blutplasma. Vf. findet folgende Werte für die Löslichkeit:

100 ccm Olivenöl enthalten:			100 ccm Lebertran enthalten:		
	bei 15°	bei 37°		bei 15°	bei 37°
O	2,28 ccm	2,33 ccm	O	2,39 ccm	2,22 ccm
N	5,28 „	5,19 „	N	5,06 „	5,08 „
CO ₂	0,26 „	0,16 „	CO ₂	0,21 „	0,21 „
100 ccm Speck enthalten bei 45°:					
O 2,33 ccm,		N 5,11 ccm,	CO ₂ 0,13 ccm.		

Da die Eigenschaften des menschlichen Fettes etwa in der Mitte zwischen denen des Lebertrans und des Speckes liegen, so folgt Vf. etwa gleiche Löslichkeitsverhältnisse für das erstere. Bei plötzlicher Druckverminderung entweicht das gelöste Gas, besonders N, in Gasblasen, so daß die Symptome, die bei Arbeitern auftreten, welche plötzliche starke Druckveränderungen erleiden, wie Arbeiter an Brückenfundierungen und Taucher, mit dem Lösungsvermögen des Fettes für Luft in Zusammenhang zu stehen scheinen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 366 bis 371. 30/5. [1/4.] Oxford. Magdalen College.) LÖB.

V. Babès, *Über die Behandlung der Pellagra mit Atoxyl*. Das Atoxyl besitzt eine spezifische Wrkg. auf Pellagra, die in einer vorübergehenden Temperaturerhöhung, einem schnellen Zurückgehen der Symptome bis zur Heilung in Erscheinung tritt. Über die Dauer dieser Wrkgg. steht das Urteil noch aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 137—38. [8/7*.]) LÖB.

Julius Baer u. Léon Blum, *Über die Einwirkung chemischer Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose*. Im Verlauf von Verss., welche den Einfluß von Amino- u. Oxyssäuren auf die Acidose aufklären sollten, stellten Vff. noch Verss. an Hunden an, die im Hungerszustande Phlorizin subcutan erhielten. Da unter diesen Bedingungen bei Hunden, die hungern oder trotz Fütterung im Stickstoffdefizit sich befinden, innerhalb einer gewissen Zeit die Ausscheidung der Acetonkörper von Tag zu Tag zunimmt, war es möglich, unter günstigen Bedingungen den Einfluß von Substanzen auf die Acidose zu prüfen. Der Zucker wurde im Harn polarimetrisch, das Aceton nach MESSINGER-HUPPERT nach zweimaliger Destillation titriert. Die Oxybuttersäure wurde nach der Methode von MAGNUS-LEVY durch Polarisation des aus dem Urin erhaltenen Ätherextraktes ausgeführt. Es wurden gesättigte Fettsäuren, die entsprechenden Oxy- und Aminosäuren untersucht. Auffallend zeigte sich das Verhalten der Glutarsäure, die gleichzeitig ein Absinken der Zucker- und Acetonkörperausscheidung bis nahe an die Normalwerte bewirkte. Je stärker die Zuckerausscheidung und je schwerer die in der Acidose sich kundgebende Stoffwechselstörung, um so ausgesprochener ist die Wrkg. der Glutarsäure. Die Wrkg. der S. erstreckt sich nicht auf die Ausscheidung von vorgebildetem Zucker, sondern auf die B. von Zucker aus anderem Material als Kohlehydraten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 80—104. Juni. Straßburg. Mediz. Klinik.) BRAHM.

Artur Marum, *Über die Beziehungen zwischen dem Glykogengehalt der Organe und der Acidose beim Phlorisindiabetes*. Vf. konnte durch große Phlorisindosen, die eine starke Acidose mit beträchtlicher Zuckerausscheidung bei Hungertieren hervorrufen, die Tiere in kurzer Zeit glykogenfrei machen. Für die Beurteilung des Glykogenbestandes bildet der Ausfall der LEGALschen Kk. im Harn einen guten Indicator. Fällt sie stark aus, so ist das Tier glykogenfrei, im anderen Falle können sich noch Reste von Glykogen finden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 105—10. Juni. Straßburg. Mediz. Klinik.) BRAHM.

Wilhelm Dreyfus, *Flüssige Seife*. Vf. beschreibt einen kleinen App. aus Glas, der gestattet, die in der Medizin zur Sterilisierung der Haut benutzte fl. Seife einwandfrei und geschützt vor Zers. und Infektion aufzubewahren und daraus sogleich leicht in beliebiger Menge zu entnehmen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 597—98. 15/6. [19/4*.]) RÜHLE.

Ed. Desesquelle, *Natriumnitrit gegen die bei Tabes auftretenden Schmerzen*.

Subcutane Injektionen von steigenden Dosen Natriumnitrit führen zur dauernden Linderung der Schmerzen. Man beginnt mit 0,01 g im ecm täglich während zehn Tagen, setzt 10 Tage aus und wiederholt die Kur mit 0,02 g. Nach einer abermaligen Unterbrechung von 10 Tagen wird 0,03 g injiziert etc., bis 40—50 Injektionen gegeben sind. Die tägliche Dosis kann ohne Schaden 0,1 g Natriumnitrit betragen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 413—14. Juli.) LÖB.

Pharmazeutische Chemie.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Das Hautpulver „Polmo“*. Die Analyse dieses Pulvers, welches gegen Jucken gute Dienste tun soll, ergab 50 Tl. palmitinsäures Zink, 42 Tl. stearinsäures Zink, 7,25%, Mg(OH)₂ u. 0,75%, Bergamottöl. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 938—41. 3/8. Utrecht) HENLE.

Ernest Fournéau, *Über das Atoxyl*. (Vergl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 332; C. 1907. I. 1806.) Nach EHRlich und BERTHEIM (Berl. klin. Wochschr. 1907.



982) besitzt das Atoxyl die nebenstehende Formel. Die Ggw. einer freien Aminogruppe im Atoxyl erklärt einzig die Löslichkeit der freien S. in verd. Mineralsäuren, die leichte B. eines Acetylderivats und die Umwandlung in p-Jodanilin. Da eine vergleichende Unters. der physikalischen und chemischen Eigenschaften die völlige Identität des Atoxyls mit der Na-Verb. des Arsensäureanilids von BÉCHAMP ergab, so ist der BÉCHAMPsche Körper nicht die Na-Verb. des Arsensäureanilids, sondern das *Natriumanilarsinat*. — Das Atoxyl ist ein weißes, krystallinisches Pulver von erfrischendem Geschmack, l. in ca. 6 Tl. W. bei 17°, ll. in sd. W., in wasserfreiem Zustande ll., in wasserhaltigem Zustande wl. in Holzgeist. Eine 10%ig. Atoxylslg. gibt mit Ferrosulfat einen olivgrünen, im Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd., mit HgCl₂ eine weiße, unl. Fällung, mit NiCl₂ und MgSO₄ zunächst eine klare Fl., weiterhin einen krystallinischen Nd., mit CoCl₂ eine rosafarbene, krystallinische Fällung. Das Mg-Salz ist in h. W. ll., in k. W. wl., die Ba-, Sr-, Ca- und Li-Salze sind l. in W., das Ag-Salz ist weiß und unl. in W. Mineralsäuren fällen aus einer Atoxylslg. bei vorsichtigem Zusatz die freie Arsinsäure aus, welche sich in einem Überschuß des Fällungsmittels löst.

Das Atoxyl wird empfohlen zur Behandlung sämtlicher Hautkrankheiten, der Anämie, Tuberkulose etc. Es ist ein Spezifikum gegen die Schlafkrankheit und möglicherweise auch gegen die Syphilis. Die Atoxylslg. zers. sich beim Erhitzen u. müssen daher nach dem TYNDALLschen Verf. sterilisiert werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 528—37. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Atherton Seidell, *Die Löslichkeit von Acetanilid, Phenacetin, Kaffein und Salol in verschiedenen Lösungsmitteln*. In der Absicht, eine Methode zur Trennung einiger der Konstituenten von künstlichen Neuralgiemitteln auszuarbeiten, hat Vf. die Löslichkeit von Acetanilid, Phenacetin, Kaffein und Salol in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die eingeklammerten Zahlen sind die D.D. der gesättigten Lsgg. Bei der Trennung verschiedener Mengen Salol, Kaffein und Acetanilid wurden ziemlich gute Resultate erhalten, wenn aus dem Gemisch durch Digerieren mit Toluol zuerst das Salol und dann durch Amylalkohol Acetanilid entfernt wurde. Da keine der vier Verbb. in irgend einem der Lösungsmittel vollkommen unl. ist, ist keine scharfe Trennung zu erwarten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn es sich

Lösungsmittel	D. des Lösungsmittels	t°	Gramme in 100 g der gesättigten Lsg.			
			Acetanilid	Phenacetin	Kaffein	Salol
Wasser . . .	0,997	25	0,56	0,11	2,14	unl.
Äther. . . .	0,716	"	7,7	1,56	0,27	—
Chloroform . .	1,476	"	16,6	4,76	11,0	—
Aceton	0,827	30—31	31,15 (0,902)	10,68	2,18 (0,832)	90,99
Benzol	0,872	"	2,46 (0,875)	0,65 (0,873)	1,22 (0,875)	88,57 (1,148)
Benzaldehyd . .	1,055	"	18,83 (1,068)	8,44 (1,063)	11,62 (1,087)	?
Amylacetat . .	0,860	"	10,46 (0,882)	2,42 (0,865)	0,72 (0,862)	85,29 (1,136)
Anilin	1,02	"	19,38 (1,034)	9,46 (1,025)	22,89 (1,080)	all.
Amylalkohol . .	0,814	25	14,00	3,51 (0,819)	0,49 (0,810)	20,44 (0,869)
Essigsäure (90,5%) . . .	1,055	21,5	33,21	13,65 (1,064)	2,44	63,24 (1,143)
Xylol	0,847	32,5	1,65 (0,847)	1,25 (0,847)	1,11 (0,847)	87,14
Toluol	0,862	25	0,50 (0,862)	0,30 (0,863)	0,57 (0,861)	83,62 (1,128)

um Gemische handelt, bei denen einzelne der Substanzen in relativ kleinen Mengen zugegen sind. Für die Verwendung der Löslichkeit für quantitative Trennungen wäre es auch erforderlich, den Einfluß zu untersuchen, den die Ggw. einer Substanz auf die Löslichkeit der anderen in einem gegebenen Lösungsmittel ausübt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1088—91. Juli. Bur. of Chem. Drug. Lab.) ALEXANDER.

Atherton Seidell, *Eine schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung von Acetanilid in Neuralgiemitteln*. Nach den Unters. von VAUBEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 67. 476; C. 1903. I. 1328) und von RIEDEL (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 243; C. 1906. II. 869) können Phenol oder Anilin durch Titration mit eingestellter Kaliumbromatlg. genau bestimmt werden. Da *Acetanilid* sowohl in saurer, als auch in alkal. Lsg. leicht verseift wird, hat Vf. die Anwendbarkeit dieser Methode für die Best. des Anilins geprüft, das aus Acetanilid durch Verseifung in stark saurer Lsg. in Freiheit gesetzt wird. Die Verss. haben ergeben, daß Acetanilid auf diese Weise sowohl allein, als auch in Gemischen mit Kaffein, Salol, Natriumdicarbonat und Zucker, d. h. also in Gemischen wie sie als Neuralgiemittel im Handel sind, genau bestimmt werden kann. Zur Herst. der Kaliumbromatlg. versetzt man eine kalte, fast gesättigte, wss. Lsg. von ca. 100 g KOH mit Brom, bis nichts mehr aufgenommen wird, verd. etwas mit W., vertreibt überschüssiges Br durch Erhitzen und verdünnt auf ca. 2 l. Die Lsg. wird entweder gegen reines Anilin oder gegen Acetanilid eingestellt. Im letzteren Falle kocht man das Acetanilid zuerst einige Minuten lang in einer mäßig konz. Lösung von HCl und titriert die h. Lsg. Die Bromatlg. wird so verd., daß 1 ccm 0,01 g Acetanilid entspricht. Ev. kann auch eine verdünntere Lsg. verwendet werden. Zur vollständigen Verseifung des Acetanilids darf die S. nicht schwächer sein, als 1 konz. HCl : 4 W., und es muß mindestens 1 Stde lang auf dem Dampfbade erhitzt oder 5 Minuten lang stark gekocht werden. Bei den Verss. des Vfs. wurden 0,5 g Acetanilid mit ca. 60 ccm HCl-Lsg. in einem 200 ccm-Erlenmeyerkolben erhitzt. Die erhaltenen Resultate stimmten in nahezu allen Fällen innerhalb 1% mit der angewandten Menge überein. Ist Zucker zugegen, so färbt sich die Lsg. bei der Verseifung dunkel. Die Lsg. kann dann meist durch etwas Tierkohle genügend entfärbt werden, doch ist es besser, der Probe das Acetanilid durch Chlf. oder ein anderes Lösungsmittel zu entziehen und im Verdampfungsrückstand zu bestimmen. Bei Ggw. der geringsten Menge von Antipyrin oder Phenacetin, die nach Ansicht des Vfs. ihres höheren Preises wegen sich in käuflichen Neuralgiemitteln meist nicht

neben Acetanilid vorfinden, ist die Titration nicht ausführbar. Verss. des Vh, Acetanilid auf verschiedene Weise neben Phenacetin zu bestimmen, verliefen negativ. Das einzige Verf., daß Aussicht auf Erfolg bietet, beruht darauf, daß p-Aminophenole durch CaOCl_2 in Chinonchloramide übergeführt werden, die durch reduzierende Agensen leicht wieder in p-Phenole zurückgeführt werden können (vgl. MEYER, JACOBSON, Lehrbuch der organ. Chemie, S. 455). Weitere Verss. nach dieser Richtung hin sind im Gange. (Journ. Amer. Chem. Soc. 29. 1091—95. Juli Bar. of Chem. Drug. Lab.)

ALEXANDER.

H. P. Madsen, *Halbbare Apomorphinlösungen*. Da zahlreiche Verss. des Vh, die Apomorphinlsgg. haltbar zu machen, erfolglos waren, so wurde eine Anzahl 1—2½ Jahre alter Legg. auf ihre Wirksamkeit geprüft. Die Legg. (0,01 g Apomorphin. hydrochlor. in 1 ccm dest. W.) waren grün geworden u. enthielten einen geringen Bodensatz. Verss. mit Hunden, die auf Veranlassung des Vf. von RHOAS CHRISTENSEN vorgenommen wurden, bewiesen, daß die im Äußeren veränderten Legg. ebenso kräftig und schnell wirkten wie neue. (Pharmaz. Ztg. 52. 668. 103. Kopenhagen.)

BLOCH.

Agrikulturchemie.

F. K. Cameron, J. M. Bell u. W. O. Robinson, *Die Löslichkeit gewisser in alkalischen Böden vorhandener Salze*. In früheren Arbeiten waren Feststellungen über eine Anzahl in trockenen Böden möglicher Systeme von Salzen gemacht worden. Die Vff. gingen bei vorliegender Unters. von einem einfachen System aus und bestimmten durch Hinzufügen anderer Komponenten deren Grenzkurven. Zunächst handelt es sich um Alkalisalze bei der Temperatur von 25°. Es zeigte sich, daß festes CaCl_2 nicht in Berührung mit einer Leg. von NaCl außer bei sehr niedrigen Konzentrationen des letzteren und bei sehr hohen an CaCl_2 bestehen kann. Es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß festes CaCl_2 unter normalen alkal. Bedingungen existiert. Das zweite System enthielt NaCl , Na_2SO_4 und W. Dieses System zeigt drei Kurven, eine stellt Legg. dar in Berührung mit festem $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, eine zweite mit festem Na_2SO_4 , und eine dritte mit NaCl . Dieses System diente als Ausgangspunkt weiterer Systeme, indem beim dritten CaSO_4 hinzukam. Dabei wurden Felder für Gips, für ein Doppelsulfat von Na und Ca beobachtet. Weiter wurde die Löslichkeit von CaCO_3 in verschiedenen NaCl - und Na_2SO_4 -Legg., bei denen CO_2 ausgeschlossen war, untersucht, ferner auch die Löslichkeit von CaCO_3 in mit CO_2 gesättigten NaCl -Legg. — Das siebente System wurde durch Hinzufügung von CaCO_3 zum zweiten System erhalten. Die Grenzkurven waren nur schwach durch den Zusatz der neuen Komponente verschoben, u. es wurde nur ein neues Feld für festes CaCO_3 eingeschoben. Das achte System war gebildet durch Vermehrung des zweiten um CaSO_4 und CaCO_3 unter Ausschluß von CO_2 . Die Kurven nach System 3 erfuhren dabei nur geringe Verschiebung. Endlich wurde das neunte System erhalten, indem alle Legg. des achten mit CO_2 bei Atmosphärendruck gesättigt wurden. Dabei verschwand keine feste Phase, und trat keine neue auf. Einige Kurven erlitten Verschiebungen. Die einzelnen Daten und ihre Verwertung zu graphischen Darst. lassen sich bei ihrer Reichhaltigkeit hier nicht wiedergeben und sei daher auf das Original verwiesen.

Es wurde aber gezeigt, daß festes CaCl_2 normal als Bestandteil alkal. Böden nicht zu erwarten ist, ebenso nicht Anhydrid, wenn Soda und Kalk vorherrschen. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Doppelsulfat von Ca und Na bestehen, bei höheren Temperaturen als wohlbekannter Glauberit, bei niederen gemäß der

Formel $2\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. (Journ. of Physical Chem. 11. 396—420. Mai. Washington. U.S. Department of Agriculture Bureau of Soils.) MEUSSER.

8. de Grazia, *Ausnutzung der Rohphosphate bei der Gründüngung*. Die so bewährte Gründüngung der Leguminosen oder Cruciferen bietet noch den Vorteil, daß dadurch auch die im Boden enthaltenen, besw. ihm zugeführten unl. Phosphate weit besser ausgenutzt werden. Denn durch die stark sauren Wurzelsäfte der umgeackerten Pflanzen werden die Phosphate stärker angegriffen, besw. in zugänglichere Formen übergeführt. Man wird daher diese Frage näher studieren u. die geeignetsten Pflanzen aussuchen müssen, um so vielleicht an die Stelle der teuren Superphosphate Rohphosphate wenigstens zum Teil setzen zu können. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 54—66. [Des. 1906.] 1907. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Station.)

ROTH-Cöthen.

W. Schneidewind, *Sechster Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt. Feldversuche*. (Unter Mitwirkung von D. Meyer, F. Münter, F. Hufage und W. Gröbler.) Aus den Versuchsergebnissen ist folgendes hervorzuheben: 1. Die *Qualität der Feldfrüchte* wird von der Witterung in der Weise beeinflusst, daß in trockenen Jahren mit niedrigeren Erträgen die Körner proteinreicher, die Wurzelfrüchte kohlehydrat- und proteinreicher sind als in feuchten Jahren mit hohen Erträgen. Dagegen zeigt das Lagergetreide nasser Jahre oft bei höheren Erträgen einen hohen Proteingehalt. — 2. Für die Wrkg. und Verwertung des *Stalldüngers* gilt das im 5. Bericht (Landw. Jahrb. 33. 168; C. 1904. II. 362) Gesagte. — 3. Die N-Verluste des Stalldüngers beim Lagern lassen sich dadurch wesentlich einschränken, daß man den frischen Dünger stets auf eine Schicht älteren gärenden Düngers bringt, da so die starke CO_2 -B. das Entweichen von NH_3 , bezw. die Dissoziation des Ammoniumcarbonats hindert. Größere Mengen Gips (5% des Düngers) schränken die N-Verluste etwas ein, wirken aber selbst schädigend. Die beste Konservierung ist die getrennte Gewinnung und Aufbewahrung des Harns. — 4. Die *Gründüngung* wurde von den Rüben und auch vom Hafer gut, von den Kartoffeln sehr unregelmäßig ausgenutzt. — 5. Von den N-Düngemitteln leistete der *Chilesalpeter* bei den meisten Kulturpflanzen das höchste, mit Ausnahme der Kartoffeln, die für *Ammoniak* ebenso dankbar waren. Norwegischer *Kalksalpeter* zeigte die gleiche Wrkg., die *Kalkstickstoffe* im Mittel 80% der Wrkg. des Chilesalpeters. Bei Wintergetreide erwies es sich vorteilhafter, die ganze Menge des N als Salpeter im Frühjahr zu geben. — 6. Zwei verschiedene *Brache-Fruchtfolgen* haben gegenüber der Fruchtfolge mit Erbsen statt Brache zu einem Defizit geführt. — 7. Eine Impfung mit amerikanischen *Nitrokulturen* war in allen Fällen unwirksam, eine solche mit HILTNERschem *Nitragin* wirkte bei vorher nicht angebauter Seradella sehr gut und steigerte den N-Gewinn außerordentlich. — 8. Die *Saatgut-imprägnierung* nach ISZLEIB (cf. KAMBERSKÝ, C. 1906. I. 570) zeigte keinen Erfolg. — 9. Die mit den Weizensortenbauverss. wiederum verbundenen *Backverss.* haben gezeigt, daß die Backfähigkeit weniger von der Sorte als von anderen Umständen, wie Jahreswitterung, Zeit der Ernte, Lagerung etc., und weniger von der Menge als von der Beschaffenheit des Klebers abhängig ist. Der Einfluß der Düngung macht sich nur in extremen Fällen bemerkbar und ist in verschiedenen Jahren ein ganz verschiedener. Bei richtiger u. genügend langer Lagerung kann auch aus einem schlechten Weizen ein sehr gut backfähiges Mehl gewonnen werden. Manche frische Weizen können durch Trocknen bei $40\text{--}45^\circ$ verbessert werden. Zusatz von Zucker vermag nur bis zu einem gewissen Grade die Backfähigkeit günstig zu beeinflussen, wohl aber die *Diastase* und Diastase enthaltende Prodd.

Fütterungsversuche. (In Gemeinschaft mit D. Meyer u. W. Gröbler.) 1. Für ganz oder nahezu ausgewachsenes *Mastrindvieh* erwiesen sich Rationen mit 12 kg

Stärkewert, 2 kg verdaulichem Eiweiß, 0,6 kg Fett und 12–13 kg verdaulichen N-freien Stoffen (einschließlich Fett $\times$ 2,2 und verdaulicher Rohfaser) auf 1000 kg Lebendgewicht als vollständig ausreichend. Die freie Bewegung übte bei ruhigen Tieren keinen nachteiligen Einfluß auf die Mästung aus. — 2. Bei *Milchbühen* war ebenfalls eine Fettgabe von 0,6 kg auf 1000 kg Lebendgewicht vollkommen ausreichend; höhere Fettgaben (1,2 kg) leisteten im Gegenteil noch etwas weniger. — 3. Bei der *Schweinemast* waren Eiweißgaben von 4,0–3,5 kg in Periode I (50–75 kg Lebendgewicht), 3,5–3,0 kg in Periode II (75–100 kg) u. 2,5–2,0 kg in Periode III (100 kg und darüber) zweckmäßig. Für den Ersatz von Magermilch bewährte sich gutes, gesundes *Fleischmehl* und *Fischmehl*, andere Kraftfuttermittel, wie *Bräunmehl* und *Mohnkuchen*, brachten nicht den gewünschten Erfolg. — 4. Eine Zuzug von Zucker und besonders von *Stärke* in der letzten Mastperiode (je 3 kg auf 1000 kg Lebendgewicht) hat sich als rentabel erwiesen. — 5. Mit direktem Feuer gasen *getrocknete Kartoffeln* leisteten bei der Schweinemast weniger als *Maie-* und *Gerstenschrot*. — 6. Nach Vers. mit Mastochsen u. Mastschafen kommt dem nach *STEFFEN* gewonnenen Zuckerschnittseln nur ein um 1,00–1,20 M. höherer Wert pro 100 kg zu, als gewöhnlichen Trockenschnittseln. Das *getrocknete Rübenkraut* besitzt keinen höheren Wert als mittleres Wiesenheu. (Landw. Jahrb. 36. 569 bis 745. 29/7. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. F. Hillebrand, *Das Vanadiumsulfid Patronit und dessen mineralische Begleitstoffe aus Minasragra in Peru*. HEWETT (Engineering and Mining Journ. 1906. 385) und BRAVO (Informaciones y Memorias of the Society of Engineers of Lima, Peru 8. 171) haben über das V. eines neuen vanadinhaltigen Minerals in Minasragra in Peru berichtet. Dies Mineral ist vom Vf. eingehend untersucht worden. Das vanadinhaltige Material bildet eine Ader, die aus dreierlei Substanzen besteht. Die eine derselben, ein amorphes Material von komplexer mineralischer Zus., wird als „Erz“ bezeichnet. An diese schließt sich ein eigentümliches, koksartiges Kohlenmaterial an, das in eine glänzende, schwarze Substanz übergeht, die von den genannten Autoren als Asphaltit bezeichnet worden ist, obgleich sie aus einer Verb. von Kohlenstoff und Schwefel mit sehr geringem H-Gehalte besteht. Letzterem Material wird der Name *Quisquit* beigelegt. Nach den Untern. des Vfs. enthält es: S (in CS_2 l.) 15,44, S (gebunden) 31,17, C 42,81, H 0,91, N 0,47, O 5,39, W. (bei 105°) 3,01, Asche 0,80%. Das koksartige Material enthält: S (in CS_2 l.) 0,64, S (gebunden) 5,36, C 86,63, H 0,25, N 0,51, O 4,64, W. 0, Asche 1,97%. Die Asche ist stark vanadinhaltig.

Dem vanadinhaltigen Material ist von HEWETT der Name *Patronit* beigelegt worden. Es enthält: S 53,79 (4,5 frei), V 19,53, Mo 0,18, Fe 2,92, Ni 1,87, C 3,47, SiO_2 6,88, TiO_2 1,53, Al_2O_3 (P_2O_5) 2,00, Fe_2O_3 0,20, MnO und Cr Spuren, Alkalien 0,10 (?), H_2O 1,90, O (aus Vanadinsulfat) 0,38%.

Dem Erz wird durch CS_2 freier Schwefel, durch W. etwas Vanadinsulfat entzogen. Bei darauf folgender Extraktion mit w. Alkalilauge geht Vanadin, S und etwas SiO_2 -haltiges Material in Lsg. Das Verhältnis V : S im Alkaliextrakt ist = 1 : 4, doch ist der S-Gehalt wahrscheinlich noch größer, als einer Formel VS_4 entsprechen würde. Genauere Angaben über die Zus. des eigentümlichen Sulfids können noch nicht gemacht werden. Beachtenswert ist auch der Umstand, daß das Erz einen nickelreichen Pyrit in einer Menge enthält, die auch eine Verarbeitung des Erzes auf Ni lohnend erscheinen läßt. Die Zus. dieses Pyrits entspricht der

Formel $(\text{FeNi})\text{S}_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1019—29. Juni; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 141—51. Aug. [22/5.] Lab. U. S. Geolog. Survey.)

ALEXANDER.

Adolph Frank, *Über das Vorkommen des Jods in den Kaliumsalslagern*. Der Vf. hat in der Mutterlauge aus der Verarbeitung eines bedeutenden Quantum Eisenbromürbromid zu Bromkalium Jod schon mit gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen und quantitativ abgeschieden. Auch von anderer Seite wurde das V. geringer Jodmengen im Brom der Kaliumsalse festgestellt. Die Annahme, daß Jod in den Kaliumsalslagern fehlen sollte (vgl. RINNE, Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1031), beruht demnach auf einem Irrtum. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1279. 26/7. Charlottenburg.)

BLOCH.

A. Stutzer u. A. Reich, *Die Analyse des Wassers aus dem Toten Meere*. Vf. analysierten eine in diesem Jahre von GOLDSCHMIDT aus dem Toten Meere in Palästina entnommene Wasserprobe (I) und erwähnen zum Vergleich außerdem die Resultate einer älteren Analyse von GENTH (II.) (LIEBIGS Ann. **110**. 240). In 100 g waren vorhanden:

	KCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	MgBr ₂	CaSO ₄	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	Org. Subst.	Zusamm.	D ^(11.9)
I	1,357	8,788	2,384	8,991	0,368	0,141	—	Spur	—	22,02	1,1546
II	1,008	7,583	2,898	10,163	0,534	0,090	0,004	0,008	0,020	22,30	1,1823

(Chem.-Ztg. **31**. 845. 28/8.)

BUSCH.

Napoleone Passerini, *Beitrag zum Studium der Zusammensetzung der Aschen und Steinchen von dem Vesuvausbruch des Aprils 1906*. Vf. hat sich mit der Frage beschäftigt, welchen Schaden der letzte Versuvausbruch den davon betroffenen Feldern zugefügt hat, und wie man ihm begegnen kann. Die Acidität der Aschen ist, entgegen anderen Angaben, nur sehr gering; die ihr zugrunde liegenden SS. verflüchtigen sich zudem rasch. Von den Bestandteilen der Aschen etc. ist unter den in W. l. Substanzen das CaSO_4 kaum schädlich, eher die Chloride, doch ist auch ihre Menge nicht sehr erheblich, und ihre schädliche Wrkg. wird, eine nicht zu hohe Schicht vorausgesetzt, bald aufhören. Bei nicht zu hohen Schichten empfiehlt es sich wohl von Obstbäumen u. dgl. die Steinchen, Lava etc. zu entfernen, bei dickeren Schichten ist es zweckmäßiger, diese nicht erst zu untergraben, da von selbst an der Oberfläche des Bodens eine Verflüchtigung der schädlichen SS., besw. eine Umwandlung der Bestandteile eintreten wird. Vf. gibt noch genaue Analysen von je einer Probe Asche u. Gestein an. (Staz. sperim. agrar. ital. **40**. 40—53. [25/7. 1906.] 1907. Scandicci. Chem. Lab. Landw. Inst.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

F. A. Kühnlens, *Apparat zur Sulfidschwefelbestimmung*. Durch den Verschlußstopfen des Zersetzungsapp. (ERLENMEYERScher Kolben) führen zwei Röhren, von denen die eine oben in einen mit einem Hahn versehenen Trichter ausläuft, die andere eine kugelförmige Erweiterung erhält, die als Tropfenfänger und Kühler dient, und aus der ein in der Mitte kugelförmig erweitertes Rohr in die Vorlage führt. — Zur Ausführung sersetzt man in dem ERLENMEYERSchen Kolben 1 g Erz durch Kochen mit SnCl_2 -haltiger, konz. HCl , leitet den H_2S durch das beschriebene Rohr in 20 cem Cadmiumacetatlsg. (25 g Cadmiumacetat + 200 g Essigsäure : 1000), setzt nach Beendigung der Rk. 20 cem Jodlösung (8 g J + 15 g KJ : 1000) zu, schüttelt um, verdünnt stark mit Wasser und titriert das nicht umgesetzte J mit

Natriumthiosulfatlg. zurück. Der App. wird angefertigt von der Firma F. A. KÜHN-LENZ in Frauenwald i. Th. (Chem.-Ztg. 31. 834. 24/8.) BUSCH.

Öreste Carrasco, *Nouvel automatique Apparat zum Nachweis des Zuckers in Abwässern*. Die Konstruktion des App. gründet sich darauf, daß eine Lsg. von reinstem α -Naphthol in reiner destillierter H_2SO_4 mehr als 100 Stunden gegen eine zuckerhaltige Lsg. bis auf $\frac{1}{100,000}$ empfindlich bleibt. Das Reagens bereitet man durch Auflösung von 4 g α -Naphthol unter Rühren und Erwärmen auf $50-60^\circ$ in 200 g kons. H_2SO_4 und Mischung mit 1000 g kons. H_2SO_4 ; zuerst hellgrün gefärbt, wird es bald violett. Der selbsttätig arbeitende App., der hier nicht eingehend beschrieben werden kann, wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumbedarf, Berlin N., hergestellt. Die Farbenrk. ist sehr charakteristisch a nach der Menge der im Abwasser enthaltenen Substanz verschieden intensiv. Außer in Zuckerfabriken kann der App. bei entsprechender Änderung des Reagens auch in anderen industriellen Werken Anwendung finden. (Chem.-Ztg. 31. 846. 28/8. Mailand. Lab. di analisi dello Stabilimento C. ERBA-DERGANÒ.) BUSCH.

A. A. Koch, *Über die Bestimmung von Fluor*. Bei der Best. von Fluor nach der BERZELIUSschen Methode (POGG. Ann. 1. 169) erhielt Vf. schwankende und beträchtlich zu niedrige Resultate. 7 Bestst. gaben 76—94% F als CaF_2 . Bei Wiederholung der Unters. von SEEMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 44. 369; C. 1905. II. 513) vermochte Vf. die Ursachen des Verlustes nicht zu ermitteln. Schmelzen des Fluorids mit Na_2O_2 im Nickeltiegel gab keine besseren Resultate. 14 Bestst. gaben 81,4—94% des angewandten CaF_2 . Vf. nimmt an, daß ein Teil des F in den Schmelzrückständen als ein komplexes Fluorid, wahrscheinlich in Verb. mit SiO_2 , zurückbleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1126. Juli. Houghton. Michigan Coll. of Mines.) ALEXANDER.

F. E. Hale, *Die Bestimmung des Albuminoidstickstoffs in mit Permanganat verunreinigten Destillaten*. Bei der Best. des Albuminoidstickstoffs in Wässern kommt es häufiger vor, daß das Destillat durch Stoßen während der Dest. mit Permanganat verunreinigt wird. Es ist dann am besten, die Best. mit einer neuen Probe zu wiederholen. Steht aber keine weitere Probe zur Verfügung, so kann man den Albuminoid-N auch in dem verunreinigten Destillat bestimmen, wenn man in der folgenden Weise verfährt. Bei der Reinigung kommt es darauf an, daß jede Spur Mn entfernt und keine Spur NH_3 hinzugebracht wird. Zu diesem Zwecke versetzt man das Destillat mit 1 ccm alkal. Sulfatlg., rührt um und läßt über Nacht an der Luft stehen. $KMnO_4$ wird durch die Sulfatlg. reduziert und das Manganoxal durch die Luft zu Peroxyhydrat oxydiert. Zur Entfernung des letzteren wird die Lsg. durch ein kleines SCHLEICHER und SCHÜLLSches frisch ausgewaschenes Faltenfilter in ein anderes Neßlerrohr filtriert. Dann werden Rohr und Filter mit sehr wenig frisch dest. W. (nicht über 10 ccm) ausgewaschen und im Filtrate die Best. in der üblichen Weise ausgeführt. Die alkal. Sulfatlg. enthält 350 g KOH im l, und wird durch Kochen NH_3 -frei gemacht. Außerdem enthält sie 30 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt). Das verwendete Waschwasser muß vollkommen NH_3 -frei sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1085—87. Juli. [17/5.] Mt. Prospect Lab. Dept. Water Supply, Gas and Electricity.) ALEXANDER.

Charles Robert Sanger und James Andrew Gibson, *Die Bestimmung kleiner Mengen Antimons nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh*. Es ist nicht ohne weiteres möglich, Sb in gleicher Weise wie As durch Wägung des erhaltenen Spiegels oder durch Vergleich mit solchen, aus bekannten Mengen Sb erhaltenen, zu be-

stimmen, da sich unter gewöhnlichen Umständen ein großer Teil des Sb auf dem Zn des Entwicklungsgefäßes niederschlägt, u. da die Zers. des SbH_3 bei so niedriger Temperatur eintritt, daß die Ablagerung des Sb vielfach bereits vor der Capillare im weiten Teile des Zersetzungsrohres stattfindet. Um also die von SANGER (Proc. Am. Acad. 26. 24 und Amer. Chem. Journ. 1891. 431) zur Best. kleiner Mengen As beschriebene Ausgestaltung des Verf. von BERZELIUS-MARSH auch zur Best. von Sb verwenden zu können, haben die Vff. den Einfluß der Konzentration der Sb-Ionen auf die Abscheidung des Sb auf den Zn und den Einfluß der Temperatur u. des Querschnitts des Erhitzungsrohres auf die Bildung des Spiegels untersucht. Die Verss. der Vff. ergaben, daß Mengen Sb unter 1 mg praktisch vollständig in SbH_3 übergeführt werden, und daß eine 0,1 mg Sb_2O_3 entsprechende Menge SbH_3 und weniger, in stark mit H verd. Zustände bei einer Temperatur von 300° und einer Länge des erhitzten Teiles der Capillare von 2 cm völlig zersetzt wird. Der App. ist wie folgt zusammengestellt: Zur Entw. des SbH_3 werden weithalsige Pulvergläschen von 60–75 ccm Inhalt verwendet, welche mittels eines gabelförmigen, mit Glashähnen versehenen Rohres zu je zweien an die zum Reinigen des H, mittels CuSO_4 -Lsg., dienende Waschflasche angeschlossen werden. Die Entwicklungsfläschchen sind wie üblich mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr und einem Trichterrohre versehen und werden für jeden Vers. mit 3–5 g Zn u. 20 ccm HCl (1 : 10) beschickt; an sie schließt sich je 1 CaCl_2 -Röhrchen und an dieses das Zersetzungsrohr. Über die Capillare desselben wird ein Messingröhrchen von 5 cm Länge und 6 mm äußerem und 4 mm innerem Durchmesser geschoben, das gegen sein vorderes Ende hin durch die Spitze einer Flamme erhitzt wird; die Vff. nehmen an, daß auf diese Weise die Capillare auf eine Länge von 3 cm auf etwa 500° erhitzt wird. Der Durchmesser des Zersetzungsrohres beträgt innen 5–6 und außen 7–8 mm.

Die von den Vff. hergestellten zum Vergleiche dienenden Spiegel entsprechen folgenden Mengen Sb, bezogen auf Sb_2O_3 in mg: 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 usw. bis 0,07. Über 0,07 mg hinausgehen, bietet keinen Vorteil, da dann die Erkennung der Unterschiede schwierig wird. Die Betrachtung der Spiegel geschieht am besten im durchfallenden Lichte gegen eine weiße Fläche. Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt es, noch 0,005 mg Sb zu entdecken und zu identifizieren. Die Unterscheidung von Beträgen unter 0,01 mg mit Hilfe der Vergleichsspiegel bietet einige Schwierigkeiten, da es nicht möglich ist, kleinere Unterschiede als 0,002–0,003 mg zu schätzen. In Anbetracht der geringen Mengen Sb, mit denen nach dem vorliegenden Verf. zu arbeiten ist, höchstens 0,1 mg Sb, sind die erhaltenen Ergebnisse so gut wie erwartet werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 585–89. 15/6. [1/3*]; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 205–22. 27/8.) RÜHLE.

Raffaello Pajetta, Antwort an Dr. Nassareno Tarugi. Über eine neue praktische Methode zur Bestimmung des Kaliums. Gegenüber TARUGI (S. 559) betont Vff., daß er seine Verss. hauptsächlich bei $13\text{--}16^\circ$ mit einer Versuchsdauer von 5–10 Stdn. ausgeführt habe, und daß die Verss. über 40° nur ganz kurze Zeit gedauert haben. Das von TARUGI angewandte Kaliumpersulfat war offenbar unrein, da es sich schon im festen Zustande und in der Kälte zers. während reines Persulfat nach Vf. in festem Zustande keinen Ozongeruch entwickelt und sich unverändert halten läßt. Vf. hat daher auch entgegen TARUGI nicht auf eine ursprüngliche Acidität des Persulfats Rücksicht zu nehmen brauchen. Vf. bleibt dabei, daß das Verf. von TARUGI nicht anwendbar ist, weil die Löslichkeit des Persulfats verschieden ist, je nach der Anwendung von reinem W. oder Salzlsgg. als Lösungsmittel. Auch die Annahme von TARUGI, daß die vom Vf. erhaltenen Resultate sich leicht in Übereinstimmung mit den berechneten bringen lassen, ist hinfällig,

da unter anderen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen die vermutete Proportionalität verschwindet. (Gas. chim. ital. 37. II. 82—87. 27/7. [16/5.] Mailand. Lab. der Fabriken CARLO ERBA.) ROTH-Oöthen.

F. E. Hale, *Eine schnelle Methode für die Bestimmung von Calcium im Wasser und deren Bedeutung für die Analysen von Kesselspeisewässern*. Für die Ermittlung des Charakters eines Kesselspeisewassers muß der Gesamtgehalt an Ca- und Mg-Salzen nach der Seifenmethode (die Gesamthärte), der relative Gehalt an Ca- u. Mg-Salzen durch Best. des Ca-Gehaltes und der Carbonatgehalt durch Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 (Methylorange als Indicator) ermittelt werden.

Für die Best. des Ca-Gehaltes empfiehlt Vf. die folgende Methode: 100 ccm der Wasserprobe versetzt man mit 10 ccm gesättigter NH_4Cl -Lsg. und 1 ccm NH_3 (1 : 1) und füllt das Ca durch eine gesättigte Lsg. von umkrystallisierter Oxalsäure (ca. 5 ccm). Man verfährt am besten in der Weise, daß man zuerst die Hälfte der Oxalsäurelsg. zusetzt, dann stark umrührt und weiter Oxalsäurelsg. hinzufügt, bis die Fl. gegen Asolitminlag. schwach sauer reagiert oder nicht mehr nach NH_3 riecht. Man fügt dann Ammoniumoxalat im Überschuß (5 ccm gesättigter Lsg.) hinzu, erhitzt 15 Minuten lang zu starkem Sieden und filtriert durch einen vorher geglähten, aber nicht gewogenen GOOCHschen Tiegel aus Platin. Das Becherglas wäscht man 4—5 mal mit h. W. aus, entfernt aber den an den Wänden haftenden Nd. nicht mit dem Wischer. Den Tiegel reinigt man dann an der Außenseite, stellt ihn in das Becherglas, fügt genügend h. Wasser hinzu, um den Tiegel zu bedecken, setzt 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1) hinzu u. titriert den Oxalsäuregehalt des Nd. mit $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 . Von der Gesamtmenge der verbrauchten ccm KMnO_4 zieht man 0,3 ccm ab. Je 0,1 ccm des verbleibenden Restes sind — 1 Ca per Million, als Carbonat berechnet. Die angegebene Stärke der KMnO_4 -Lsg. ist die richtige für 100 ccm eines Wassers, das bis zu 500 Teilen Ca per Million, als Carbonat berechnet, enthält. Von calcium-reicheren Wässern werden 50 ccm oder ein anderes geeignetes Volumen verwendet u. mit destilliertem W. auf 100 ccm verdünnt. Beträgt der Ca-Gehalt weniger als 20 Teile per Million, so empfiehlt es sich, 200 ccm der Probe zu verwenden.

Vf. hat die angegebene Methode an selbst dargestellten Lsgg. von der verschiedenartigsten Zus. geprüft. Sie gibt den Ca-Gehalt bei großem, wie bei kleinem Ca-Gehalte auf 2 Teile per Million genau an und ist für alle Mengen von Ca und auch für Seewasser, anwendbar. Zusammen mit der Seifenmethode bietet sie ein Mittel zur schnellen Best. des Gesamtgehaltes an Mg-Salzen, der aus der Differenz berechnet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1078—85. Juli 1907. [27/12. 1906.] New-York. City Mt. Prospect Lab. Dept. Water Supply, Gas and Electricity.)

ALEXANDER.

Pr., *Bestimmung von Kalk und Magnesia im Trinkwasser. Vorbereitung von Wasser zu gewerblichen Zwecken*. Vf. bespricht die Begriffe temporäre, bleibende und Gesamthärte des W., französische und deutsche Härtegrade und erläutert deren Best. durch Gewichtsanalyse, durch Titration mit Seifenlsg. nach CLARK und durch das WARTHASche Verf. (Pharm. Zentralhalle 46. 596). Letzterer Methode gibt Vf. den Vorzug vor der von CLARK; sie beruht auf der Neutralisation des W. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl , um die Carbonate und Dicarbonate in Chloride überszuführen, Anfüllen von Kalk und Magnesia mit einem Gemisch von $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 - und $\frac{1}{10}$ -n. NaOH -Lsg. und Zurücktitrieren des überschüssigen Alkalis mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl . Eine Zusammenstellung der Analysenresultate verschiedener Wasserproben zeigt, daß auch die nach WARTHA erhaltenen Zahlen noch von den gewichtsanalytisch bestimmten abweichen. Trotzdem dürfte dieses Verf. zuverlässiger sein als die Titration mit Seifenlsg.

Zum Schluß wird die Reinigung des gewerblichen Zwecken dienenden W.

erörtert. Vf. bespricht einen für die Kontrolle des Kesselwassers zweckdienlichen App., den Kesselwasserkontrollleur von ERFMANN, und teilt die Zus. der dem App. beigegebenen Reagensflüssigkeiten mit. (Pharm. Zentralhalle 48. 697 bis 701. 22/8. Dresden.) JOST.

Robert Spurr Weston, *Die Bestimmung von Mangan in Wasser*. Vf. hat die von BLAIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 763; C. 1904. II. 850) für die Best. von Mangan in Erzen u. Stahl angegebene Natriumbismutatmethode für die Best. von Mn in Wasser in folgender Weise modifiziert:

So viel des W., daß der Mn-Gehalt 0,01—1 mg beträgt, wird mit 25 ccm HNO₃ (D. 1,135) zur Trockene verdampft u. der Rückstand gelinde geglüht oder $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf 130° erhit. Dann werden 50 ccm HNO₃ (D. 1,135) und nach dem Abkühlen 0,5 g Natriumbismutat zugesetzt und bis zum Verschwinden der Rosafärbung erhit. Nach BLAIR fügt man dann SO₂, Ferrosulfat oder Natriumthiosulfat hinzu, um die durch gefälltes MnO₂ getrübe Lag. zu klären, und erhit, bis alle Stickoxyde entfernt sind. Beim W. ist dies meist nicht nötig. Nötigenfalls wird Thiosulfat verwendet. Die abgekühlte Lösung versetzt man dann mit überschüssigem Natriumbismutat, rührt einige Minuten lang und filtriert durch ein mit Asbest beschicktes GOOCH'sches Filter, wäscht mit verd. HNO₃ aus, überträgt das Filtrat in ein großes Neßlerrohr u. füllt mit verd. HNO₃ auf 100 ccm auf. In einem andern Rohr stellt man 100 ccm verd. H₂SO₄ mit KMnO₄-Lsg. ein, bis die Färbung die gleiche ist, wie bei der Probe. Die verbrauchten ccm KMnO₄-Lsg. $\times$ 0,0001 geben das Gewicht des Mn in g. Die Resultate werden in Teilen per Million — mg per l — angegeben.

Reagenzien: KMnO₄-Lsg.: 0,288 g KMnO₄ werden zum l gelöst. 1 ccm — 0,1 mg Mn. — Verd. HNO₃: 30 ccm konz. HNO₃ im l. — H₂SO₄: 25 ccm reiner konz. H₂SO₄ im l. Die Lag. wird mit so viel KMnO₄ versetzt, daß sie schwach, aber merkbar rosa gefärbt ist. — Der Asbest wird in der üblichen Weise mit S. gewaschen und geglüht und muß frei von organischer Substanz sein. HNO₃ muß frei von Stickoxyden sein. Sie wird am besten dadurch gereinigt, daß man $\frac{1}{2}$ Stde. lang Luft durch die konz. Säure leitet. Die Ggw. von Chloriden wirkt störend. Größere Mengen Cl enthaltende Wässer müssen deshalb vor dem Eindampfen mit wenig überschüssigem AgNO₃ versetzt und filtriert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1074—78. Juli. [15/4.] Boston.) ALEXANDER.

William H. Chapin, *Die Nitroso- β -naphtholmethode zur qualitativen Trennung von Nickel und Kobalt*. Vf. empfiehlt die folgende Ausführungsform: Das nach der Abscheidung von Zn u. Mn hinterbleibende Sulfidgemisch kocht man in einer Kasserolle mit 10 ccm verd. HCl (1 : 4) u. 1 ccm verd. HNO₃ (1 : 3), bis nur Papier und abgeschiedener S ungelöst bleiben. Dann filtriert man, wäscht das Papier etwas aus und verdampft das Filtrat in derselben Kasserolle zur Trockene, ohne den Rückstand zu überhitzen. Den Rückstand nimmt man in 10 ccm Wasser und 2—3 Tropfen verd. HCl auf und versetzt mit wenig überschüssiger Nitroso- β -naphthollag. Den sehr voluminösen siegelroten Nd. des Kobaltinitroso- β -naphthols filtriert man nach einigen Minuten ab u. versichert sich der Anwesenheit von Co mit Hilfe der Boraxperle. Das Filtrat vom Co versetzt man noch mit einigen Tropfen Nitroso- β -naphthol und filtriert, falls sich noch etwas Nd. bildet. Dann fügt man 5 ccm verd. H₂SO₄ (1 : 5) u. 1 ccm HNO₃ (1 : 3) hinzu und kocht in einer Kasserolle, bis dicke SO₂-Dämpfe entweichen. Ist der Rückstand dann noch dunkel gefärbt, so setzt man noch 2—3 Tropfen HNO₃ hinzu u. erhit. von neuem. Nach dem völligen Abkühlen fügt man vorsichtig 5 ccm W. und etwas Lackmuspapier hinzu, neutralisiert unter ständigem Rühren durch Eintropfen von NH₃. Die Lag.

wird dann im Reagensglase mit H_2S gesättigt u. ein event. entstandener schwarzer Nd. durch die Boraxperle auf Ni geprüft. Zur Darst. der Nitroso- β -naphtholgg. löst man 8 g Nitroso- β -naphthol in 300 ccm k. Eg., verd. mit dem gleichen Volumen W. und filtriert. Die Lsg. ist nicht länger als einen Monat haltbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1029–32.)

ALEXANDER.

G. Coffetti u. G. Maderna, *Über die Bestimmung der Bestandteile von Nitrierungsgemischen*. Vff. verfahren bei der Best. von Nitrierungsgemischen bei Ggw. organischer Substanzen in der Weise, daß sie ermitteln a) Gesamtacidität: 2 bis 3 g der Substanz werden auf etwa 100 ccm verd. und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Methylorange titriert, b) Schwefelsäure: dieselbe wird wie üblich gewichtsanalytisch ermittelt und c) salpetrige S.: dieselbe wurde nach dem Neutralisieren der verd. Lsg. des Gemisches mit Natriumcarbonat mit Ferrocyankalium und Citronensäure bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten berechnet man dann durch Differenz den Gehalt an HNO_3 . Die infolge der Ggw. von organischen SS. hervorgerufene Acidität kommt gegenüber der Gesamtacidität nicht in Betracht; ebensowenig die Erhöhung der Acidität infolge Hydrolyse etwaiger Nitroverbb., wie durch Vorn. von SILBERRAD und FARMER über Nitrocellulose erwiesen ist. Bei der Best. der salpetrigen S. ist die Neutralisation wie angegeben auszuführen, da durch NaOH eine teilweise Umwandlung der HNO_2 in HNO_3 und sich entwickelndes Stickoryd eintreten kann. (Gas. chim. ital. 37. II. 13–17. 27/7. [April.] Mailand. Chem. technol. höheres Lab. d. techn. Inst.)

ROTH-Cöthen.

B. Wagner u. F. Schultze, *Bestimmung von Äthylalkohol mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer*. Vff. haben die von WAGNER (Dissert. Jena 1903) aufgestellte Tabelle nachgeprüft, die von ACKERMANN (Ztschr. f. ges. Brauwesen 28.

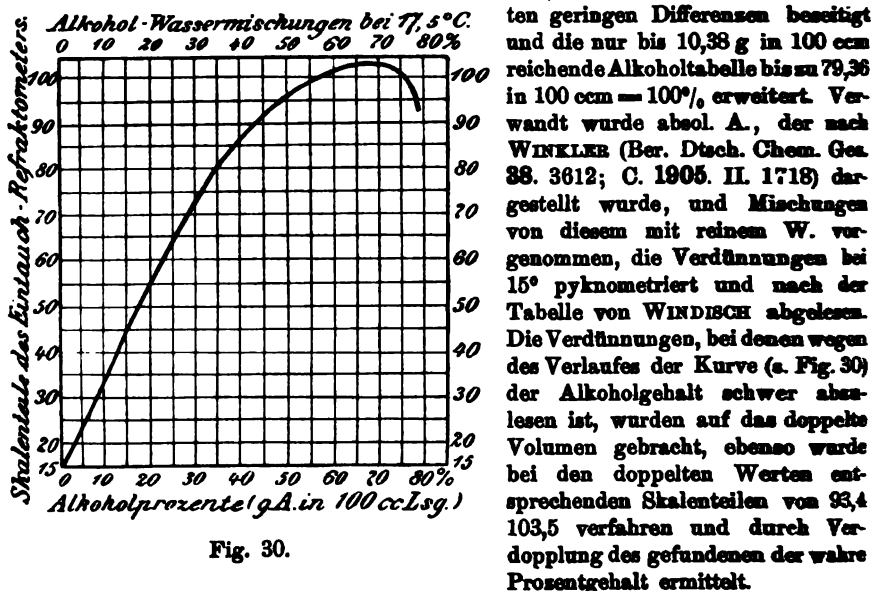


Fig. 30.

Auf Grund der Tabelle lassen sich leicht bei gleichzeitiger Feststellung der D. und des Refraktometerwertes Abweichungen konstatieren, die auf Zusätze von Methylalkohol zurückzuführen sind, wie auch von LEACH u. UTZ (Pharmaz. Nachr.

1906. No. 7. 74) festgestellt ist. Einige erhebliche Abweichungen wurden bei der Unters. von Spirituosen konstatiert; die durch Refraktion ermittelte Zahl war durchweg höher.

Um die von LEACH bei 20° aufgestellte Alkoholtabelle, die UTZ nicht für einwandfrei hält (Pharmaz. Nachr. 1906. Nr. 7. 77) nachzuprüfen, refraktometrierten Vf. die Mischungen auch bei 20°; die dabei gefundenen Fehler führten sie auf unvollkommene Hilfsmittel zur Konstanterhaltung der Temperatur, sowie darauf zurück, daß LEACH keinen wirklich absol. reinen A. zur Verfügung hatte. — In einer Tabelle werden die aus der D. nach WINDISCH gefundenen Prozente mit denen der Tabelle der Vf. und der von LEACH verglichen. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 508 bis 514. Aug. Sondershausen. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Anst.) BUSCH.

P. A. W. Self, *Die Untersuchung von Chloralhydrat*. Man unterwirft 3 g Chloralhydrat ca. 15 Min. lang bei gewöhnlicher Temperatur der Einw. von 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 zurück und bestimmt das gebildete NaCl durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. Hat man a ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 und b ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. verbraucht, so sind $(50 - a - \frac{b}{5})$ ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH zur Zersetzung des Chloralhydrats im Sinne der Gleichung:



erforderlich gewesen, wobei angenommen ist, daß die Weitersers. des entstehenden Chlf. gemäß der Gleichung $CHCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + CO + 2H_2O$ erfolgt.

Ein anderes Verfahren zur Analyse von Chloralhydrat, das besonders dann zu empfehlen ist, wenn dasselbe mit wss. NaOH reagierende Fremdkörper enthält, ist das folgende. Man kocht 0,3 g mit 1 g Al-Pulver (oder 2,5 g Zn-Feilicht), 15 ccm Eg. und 40 ccm W. $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler, filtriert u. bestimmt das im Filtrat enthaltene Cl entweder gewichtsanalytisch als AgCl oder maßanalytisch, indem man überschüssiges $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ zufügt, vom AgCl abfiltriert und das überschüssige $AgNO_3$ mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammonium, starker HNO_3 und Fe-Alaun zurücktitriert. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 4—7. 6/7.) HENLE.

Carl G. Schwalbe, *Über die quantitative Bestimmung von Amino- und Hydroxyverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe*. Vf. hält die Anwendung der p-Nitrodiazoniumchloridlagg. zur Wertbest. (BUCHERER, S. 637) für sehr zweckmäßig und ergänzt die Angaben in einigen Punkten; die nitritfreie Nitrosaminpaste hat Vf. zuerst (1897) dargestellt und in Verwendung genommen. Man preßt die technische Nitrosaminropaste sorgfältig ab, reibt sie mit gesättigter Kochsalzslg. an, preßt wieder ab, rührt nach abermaligem Anreiben mit Kochsalzslg. bei 20—30° 24 Stunden lang und stellt erst nach Beendigung des Hydratationsvorganges ein. Zur Herst. von Isodiazotat gießt man unter tiefer Kühlung p-Nitrodiazoniumchlorid in NaOH-Lsg., die man mit NaCl-Lsg. verd. hat, und rührt die austallende braunrote Modifikation einige Zeit mit lauwarmer Kochsalzslg., wodurch sie bald in die gelbe Modifikation übergeht, die lange als gleichmäßige Paste aufbewahrt werden kann. Die von BUCHERER angegebenen Volumenverhältnisse bei der Umsetzung der Paste mit HCl sind genau einzuhalten. Temperatur 10—20°; nach Zusatz der HCl wartet man mit dem Abfiltrieren mindestens 1 Stunde, da innerhalb der ersten Stunde nach erfolgter Umsetzung der Titer der Lsg. zunächst etwas abnimmt. (Vermutlich kuppelt anfangs gelöste Diazoaminoverb. mit β -Naphthol.)

Zur *Diasotierung von p-Nitroanilin* gibt Vf. folgende Vorschrift: man löst 14 g p-Nitroanilin in 60 ccm kochendem W. und 22 ccm HCl von 35%, unter gutem Rühren, kühlt durch Schütteln unter einem Wasserstrahl ab, trägt 100—150 g Eis

in frei zerklopftem Zustand ein und trägt 26 cem einer Nitritlsg. von 290 g im l auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzu oder trägt besser das Nitrit auf einmal in fester Form ein. Wesentlich ist die B. eines feinen, gleichmäßig verteilten Breies von p-Nitroanilinchlorhydrat durch heftiges Schütteln und rasches Kühlen, ferner die unverzügliche Zugabe von Eis und Nitrit, sonst kann die Diasotierung mißlingen. Derartige Diazolsgg. sind jedoch nicht völlig frei von salpetriger S. Die im Vakuum bereiteten Präparate Azophorrot PN u. Nitrazol, aus denen man durch bloßes Lösen eine allerdings salzreiche Diazolsg. erhält, sind daher vorzuziehen, in der Haltbarkeit ist ihnen aber die Nitrosaminrotpaste überlegen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1098—99. 28/6. Darmstadt).

BLOCH.

K. Soheringa, Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure. Zur quantitativen Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure löst man das Gemisch in NH_3 , verd. mit W. und versetzt mit CaCl_2 -Lsg., wodurch die Zimtsäure größtenteils als Ca-Salz niedergeschlagen wird. Man filtriert, versetzt unter Schütteln mit KMnO_4 -Lsg. (1 : 50), bis bleibende Rotfärbung eintritt, entfernt das überschüssige KMnO_4 rasch durch Zusatz einiger Tropfen Na-Thiosulfatlsg., erwärmt, filtriert vom Braunstein ab, kocht zwecks Entfernung des Benzaldehyds, säuert mit verd. HCl an, schüttelt die nun allein zurückgebliebene Benzoesäure mit Ä. aus, destilliert den Ä. ab, trocknet und wägt. Die Zimtsäure ergibt sich aus der Differenz. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 984—86. 17/8. Utrecht. Pharm. Lab. d. Reichsuniv.)

HEULE.

A. L. Dean u. G. E. Tower, Die Bestimmung von Cellulose in Hölzern nach der Chlorierungsmethode. CROSS u. BEVAN („Cellulose: an Outline of the Chemistry of the Structural Elements of Plants“, London 1895. 95) haben eine Methode zur Best. von Cellulose in der Lignocellulose aus Jutfasern angegeben. Sie beruht darauf, daß Lignocellulose bei der Behandlung mit Chlorgas in ein in h. Alkalisulfidlg. l. Lignonchlorid u. reine Cellulose gespalten wird. Nach Unters. der Vff. ist es bei Anwendung dieser Methode auf Hölzer schwierig, den Chlorierungsprozeß so zu leiten, daß die Lignocellulose vollkommen gespalten wird, ohne daß ein Verlust an Cellulose eintritt. Zu befriedigenden Resultaten gelangten Vff. bei Anwendung der folgenden Ausführungsform. Die Probe des Holzes wird in feuchtem Zustande geraspelt. (Wenn es sich um trockenes Holz handelt, wird es durch Kochen mit W. erreicht.) Aus dem geraspelten Material werden die größeren Stücke herausgesucht und durch Sieben des lufttrockenen Materials die sehr feinen Anteile entfernt. Das so erhaltene gleichmäßige Material wird bei 98—100° getrocknet. Ca. 5 g der so vorbereiteten Probe kocht man $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 200 cem 1%ig. NaOH u. filtriert unter Saugen durch eine kleine perforierte Porzellanplatte, die in einem Trichter mit Hilfe eines Silberdrahtes befestigt wird. Die Holzfaser setzen sich wie Asbest auf der Platte fest, und die zuerst durchgegangenen Anteile können durch erneutes Aufgießen vollkommen zurückgehalten werden. Die Probe wird dann auf dem Filter mit viel W. ausgewaschen. Das verfilzte Fasermaterial wird durch einen spitzen Glasstab aufgelockert und durch einen unten an den Trichterhals angebrachten Schlauch 1 Stde. lang ein langsamer Strom von gewaschenem Chlor durchgeleitet. Nach der Chlorierung wird die Faser auf dem Filter mit W. ausgewaschen, dann in eine Kasserolle übertragen und mit 150 cem 2%ig. Natriumsulfatlsg. zum Sieden erhitzt. Nun werden 3 cem 10%ig. NaOH zugesetzt und 5 Minuten lang gekocht. Die Natriumsulfatlsg. wird vorher abgemessen und zum Ausspülen des Trichters und der Filterplatte benutzt. Nach dem Kochen wird die Faser wieder auf der Filterplatte gesammelt und mit h. W. ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos ist. Die Chlorierung wird dann ein zweites Mal wiederholt. Die Dauer der zweiten Chlorierung hängt von der Tiefe der Färbung ab, die die Faser bei

der Einw. des Chlors annimmt. Ist sie noch tief orange (die charakteristische Färbung der Lignocellulose), so muß die zweite Chlorierung $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde dauern, ist die Färbung heller, so genügt eine kürzere Einwirkung (Laubhölzer geben mit Chlor eine bedeutend blässere Orangefärbung als Nadelhölzer u. geben leichter reine Cellulose.) Die Faser wird dann auf dem Filter mit W., das etwas Natriumdisulfit enthält, ausgewaschen, in einen großen GOOCH'schen Tiegel übertragen, im Tiegel mit A. u. Ä. ausgewaschen und zuerst bei niedrigerer Temperatur, dann bei 98—100° getrocknet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1119—26. Juli. Cheffield. Scientific Schol. of Yale Univ. Lab. of Plant Physiology.) ALEXANDER.

Fernand Repiton, *Bemerkungen über die Bestimmung der Glucose nach dem Verfahren von Causse-Bonnans. Neues entscheidendes Anzeichen der Endtitration.* Vf. hat durch Verss. festgestellt, daß, um richtige Ergebnisse zu erlangen, nicht bis zum Eintritt der braunroten Färbung titriert werden darf, sondern daß als Endpunkt hierfür das Eintreten der goldgelben Färbung anzusehen ist. Im übrigen ist nach Vorschrift zu verfahren wie folgt: 5 ccm PASTEUR'scher Cu-Lsg. (NaOH: 136 g, KOH: 80 g, Weinsäure: 105 g in 500 ccm und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 45 bis 48 g in 500 ccm) werden mit 0,20 g Ferrocyankalium versetzt und nun unter beständigem Kochen mit $\frac{1}{10}$ ig. Zuckerlsg. bei tropfenweisem Zufügen derselben bis zum Eintreten eines goldgelben Farbtones titriert. Werden 15 ccm der Cu-Lsg. mit 0,6 g Ferrocyankalium verwendet, so wird zum Titrieren ziemlich genau die 3-fache Anzahl ccm Zuckerlsg. gebraucht, also innerhalb der Versuchsfehler einander entsprechende Werte erhalten; diese Differenzen werden viel größer, wenn als Endpunkt der braunrote Farbenton angesehen wird. Es sei noch erwähnt, daß eine mit Ferrocyankalium versetzte Cu-Lsg. energischer reduziert wird als eine gewöhnliche Cu-Lsg. von gleichem Cu-Gehalte, und zwar im Verhältnisse 82 : 100, so daß, wenn 5 ccm der letzteren 0,034 g Glucose = 3,4 ccm Lsg. entsprechen (Tüpfelverf.), die gleiche Menge der ersteren Lsg. bereits durch $0,034 \times \frac{82}{100} = 0,0278$ g Glykose = 2,78 ccm Lsg. reduziert wird bei Beobachtung des goldgelben Farbtones als Endpunkt. (Moniteur scient. [4] 21. II. 451—53. Juli.) RÜHLE.

B. Sjollesma u. H. W. de Kruijff, *Stärkemehlbestimmung in Kartoffeln.* Zur Best. des Stärkemehls in Kartoffeln werden zwei Methoden verwandt, eine gewichtsanalytische, von BAUMERT u. BODE ausgearbeitete, u. eine zweite, welche lediglich auf der Best. der D. der Kartoffeln beruht, die sogen. Untertauchmethode. Vergleichende Verss. haben ergeben, daß erstere Methode genaue Resultate liefert, wogegen die bei Benutzung der Untertauchmethode resultierenden Ergebnisse stets etwas zu hoch sind; die Differenz, welche die beiden Methoden liefern, ist bei verschiedenen Mustern ungleich groß. — Naßmachen u. Wiedertrocknen von Kartoffeln bis zu ihrem ursprünglichen Gewicht ist auf die D. derselben ohne Einfluß. (Chemisch Weekblad 4. 523—35. 10/8. Groningen. Reichslandbauversuchstat.) HENLE.

W. H. Bloemendal, *Fettbestimmung in Copra.* Copra ist der getrocknete, ölreiche Kern von Cocos nucifera. Zur Best. des Fettgehaltes kocht man 2,97 g feingeriebene Substanz mit 125 ccm Bal. 3 Stdn. am Rückflußkühler, füllt auf 150 ccm auf, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. absetzen, filtriert 100 ccm ab, bringt sie in einen tarierten Kolben, destilliert das Lösungsmittel ab u. trocknet 2 Stdn. bei 95°. Die Gewichts Zunahme des Kolbens gibt an, wieviel Fett in 2 g Copra enthalten war. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 873—80. 20/7. Haarlem. Kolonialmuseum.) HENLE.

G. E. Patrick, *Die schnelle Bestimmung von Wasser in Butter. Aluminium-*

becher-Methode. Vf. empfiehlt, bei der von ihm angegebenen schnellen Best. von W. in Butter (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1611; C. 1907. I. 136) an Stelle weithalsiger Reagensgläser Aluminiumbecher von ca. 300 cem Fassungsvermögen zu verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1126—27. Juli. Washington. D.C. Bur. of Chem., Dairy Lab.)
ALEXANDER

Nathaniel J. Lane, Bestimmung von Castoröl in Gemischen und Seifen. Das Verf. beruht auf der Unlöslichkeit der Pb-Seifen (Pb-Ricinoleat) dieses Öles in PAe. von höchstens 40° Kp. Nach dem Verseifen von 3—3,5 g des Öles oder Fettes und sorgfältigem Neutralisieren wird die Fl. in 200 cem kochenden W. gegossen und im Kochen mit 30 cem einer 10%ig. Lsg. von Pb-Acetat gefällt. Die trockenen Seifen werden dann mit PAe. behandelt; die erhaltene Lsg. wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem gewissen Teile davon in üblicher Weise die vorhandene Fettsäure durch Titration bestimmt und als Ölsäure berechnet. Um hieraus den Gehalt an Castoröl ableiten zu können, ist zu berücksichtigen, daß die meisten hier in Frage kommenden Prodd. pflanzliche Öle und von diesen hauptsächlich Olivenöl u. a. enthalten, die ungefähr 80% fl. SS. besitzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 597. 15/6. [19/4.])
RÜHL

Carl Bergsten, Methode zur Bestimmung der Rohmalzose im Bier. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1413. — C. 1907. II. 488.)
BUSCH

A. Frank-Kamenetsky, Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennereibetriebe. Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung des vom Vf. konstruierten Rechenschiebers (vgl. Chem.-Ztg. 31. 257; C. 1907. I. 1148) und die erhaltenen Resultate. Danach läßt sich aus der Saccharometeranzeige u. Refraktion einer reifen Kartoffelmaische rasch und sicher der Alkoholgehalt der Maische bestimmen und Schlüsse auf die Zus. der Maische ziehen. Vf. weist noch auf die Vorzüge der Best. der Refraktion gegenüber der der bloßen Saccharometeranzeige hin und stellt weitere Mitteilungen über die Unters. von Mais- u. Cerealmaischen in Aussicht. Vertrieb des Rechenschiebers: CARL ZEISS-Jena. (Chem.-Ztg. 31. 791 bis 793. 10/8. Weihenstephan. Brennereitechn. Inst.)
ROTH-Cöthen.

C. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Skopolamin, vers. Hyoscin.) Vf. verwendet für die Rkk. des jedenfalls mit Hyoscin identischen Skopolamins das Skopolaminbromhydrat. — Stäubchen des Salzes färben sich mit konz. H₂SO₄ auf glasierter Porzellanplatte schwärzlich; beim gelinden Erwärmen nimmt die Mischung auch bei minimalen Mengen eine intensiv blaue Färbung an, die beim Nachlassen der Wärmezufuhr verschwindet; beim stärkeren Erhitzen treten gelbliche, beim Stehen an der Luft verschwindende Färbungen auf (vielleicht durch Zers.) In Ggw. von Oxydationsmitteln, z. B. Chromsäure, erfolgt die Blaufärbung sofort, auch bei gewöhnlicher Temperatur. — Mit HNO₃ gibt Skopolamin keine Farbrk.; der Verdunstungsrückstand verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen. — Bei der Säurebehandlung entweichen beim Erhitzen gelbliche Dämpfe (Br + HBr). — Erwärmen von Skopolamin mit HgCl₂ + HCl ergab Schwärzung (Reduktion), mit HgNO₃ + HCl einen schwach grauschwärzlichen, scharf konturierten Metallspiegel. — Auch das Verhalten gegen CuSO₄ u. CuCl zeigt Reduktionserscheinungen. Bei Behandlung von Skopolaminsalz mit CuCl und W. tritt am Rande rötliches Cu₂O auf, mit k. HCl erhält man zuerst eine grüne Lsg., die gelbgrün, beim Erhitzen rötlichgrün wird; nach 24-std. Stehen an der Luft erscheint der Rückstand völlig gelb, beim Erwärmen dunkel gelbrot. Ähnlich ist es mit dem CuSO₄-haltigen Rückstande. Eine Mischung von CuSO₄, Skopolamin und H₂SO₄ zeigt einen röt-

lichen Rand, die Innenfläche erscheint noch blau, mit HCl anstatt H_2SO_4 wird die Mischung dunkelgrün, ebenso der Rand, der erst nach langem Stehen dunkelrot wird. — Behandelt man eine Mischung von Skopolamin und $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit W., so tritt besonders beim gelinden Erwärmen eine schwach gelbliche Färbung auf, die nach Zusatz von HCl verschwindet, beim Erwärmen sich wieder zeigt u. beim stärkeren Erhitzen in Grünlich umschlägt; die Reduktionsmasse hinterläßt beim Erhitzen einen Rückstand, der Metallglanz zeigt. — Mit SbCl_5 und Natriumarsenat zeigt Skopolamin wenig auffällige Farbrk., doch tritt beim Erwärmen des letzteren in Ggw. von HCl auch bei kleinen Mengen ein starker Blütengeruch auf, ebenso mit SnCl_4 . Der Trockenrückstand der alkal. SnCl_4 -Reaktionsmasse färbt sich mit konz. H_2SO_4 himmelblau, die Färbung verblaßt rasch. — Kaliumdichromat in HCl gibt mit Skopolamin eine grüne Lsg., in konz. H_2SO_4 färbt sich das Gemenge zuerst tiefblau und wird bald dunkelgrün. — Beim Erwärmen des Alkaloidsalzes mit Ammoniumheptamolybdat und HCl tritt zuerst Gelbfärbung auf, dann bildet sich ein beständiges, tiefes Dunkelblau, auch mit sehr geringen Mengen; mit H_2SO_4 anstatt HCl färbt sich auch die nicht erwärmte Mischung allmählich tiefblau. — Eine Mischung von Skopolaminbromhydrat, Natriumjodat mit W., bzw. HCl gibt eine schwache Gelbfärbung; mit Ammoniummetavanadat und wenig W. erfolgt keine Rk., HCl erzeugt eine braune Ausscheidung. — Skopolamin mit Ammoniumpersulfat und einem Tropfen k. W. zeigt keine Veränderung, beim Erwärmen färbt sich der Rand der Trockenmasse intensiv und dauernd gelb, beim stärkeren Erhitzen erfolgt meist plötzliche B. einer schwärzlich dunkelgrünen M., die sich in wenig W. zu einer schmutzig gelbgrünen Fl. löst. — Feuchtet man Skopolaminsalze und BaO , mit etwas W. an und verdunstet zur Trockene, entwickelt die weiße M. einen Blütengeruch, der auch bleibt, nachdem man HCl zugesetzt und die entstehenden Br-Dämpfe verjagt hat. — Eine Mischung von α - und β -Naphthol und Skopolamin gibt mit W. auch nicht nach Zusatz von HCl eine Rk.; fügt man aber zu dem Trockenrückstand der HCl -Behandlung einen Tropfen starker KOH , so tritt Gelbfärbung ein, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig, durch Erhitzen in ein bleibendes Grün übergeht. Diese und die folgenden Rkk. empfiehlt Vf. für den gerichtlichen Nachweis. — Ein durchsichtiges Kryställchen Kaliumferrocyanid gibt mit Skopolamin und einem Tropfen W. keine Rk., der weißliche Trockenrückstand färbt sich mit HCl blau, mit KOH intensiv sehr beständig gelb. — Fügt man zu Kaliumferricyanid auf glasierter Porzellanplatte wenig Alkaloidsalz und einen Tropfen W., hinterbleibt nach dem Verdunsten ein gelber Trockenrückstand; durch Zufügen von HCl entwickelt sich Br-Geruch und eine grüne Färbung, die beim Stehen an der Luft in dunkles Chromgrün übergeht; ein Tropfen starker KOH erzeugt starke Gelbfärbung. (Pharm. Zentralhalle 48. 659—64. 8/8.) BUSCH.

Alex. Gunn und E. F. Harrison, *Eine neue charakteristische Reaktion des Adrenalins*. Versetzt man eine geringe Menge trocknen Adrenalins oder einige Tropfen einer Lsg. 1 : 1000 mit 5—6 Tropfen 10%ig. NaOH , so tritt nach wenigen Augenblicken eine rotbraune Färbung auf, und gleichzeitig entwickelt sich ein charakteristischer, an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch. (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 718. 1/6.) HENLE.

M. Greshoff, *Eegoninbestimmung in der javanischen Coca*. Man kocht das aus 15 g Coca zu gewinnende Gesamtalkaloid (Pharmaceutisch Weekblad 42. 286; C. 1905. I. 1342) 1 Stde. lang mit verd. HCl am Steigrohr, filtriert, entfernt die noch in Lsg. befindliche Zimtsäure und Benzoesäure durch Ansäuern, dampft die wss. Lsg. auf dem Wasserbade in einem gewogenen Glasschälchen ein, trocknet 1 Stde.

bei 90–95° und wägt das resultierende salzsaure Ecgonin. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 961–63. 10/8. Haarlem. Kolonialmuseum.) HENTZ

A. Florence, Erkennung sichtbarer oder unsichtbarer Blutflecken auf Waffen. Nach Darlegung der bisherigen Methoden beschreibt Vf. in einem Vortrag eine mikroskopische Methode, die auf Holz und Metallen die in den geringsten Blutspuren vorhandenen Blutkörperchen zu sehen und zu photographieren gestattet. Die Beschreibung des Apparates, dessen wesentlicher Bestandteil eine zwischen dem Objektiv und dem Tubus des Mikroskopes seitlich eingeführte Linsen- u. Prismenkombination zur Leitung eines intensiven Lichtes auf das Untersuchungsobjekt ist, entsteht sich der aussugsweisen Mitteilung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 377 bis 387. Juli. Lyon.) LOB.

Technische Chemie.

S. Kohn, Zur Beaufsichtigung von Absorptionstürmen. Vf. gibt eine neue Methode dafür an, welche möglicherweise auch bei GAY-LUSSAC-Türmen die Kontrolle vereinfacht. Es sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 31. 758–59. 31/7. Kaspau.) BLOCH.

Rudolf Hajek, Ausscheidung der Manganverbindungen aus Tiefbrunnenwasser. Das Verbindungsrohr, welches das W. von den Reinwasserbehältern nach dem Sammelschacht der Hochdruckpumpen leitet, sowie die Hauptrohre, welche das W. von den Pumpen nach dem im Zirkulationssystem gebauten Stadtnetz liefern, und in welchen die Geschwindigkeit des durchfließenden W. nur 0,26 m pro Sekunde beträgt, waren innen, am oberen Teile, flockenartig stark behängt mit einer M., die zu 71,02% aus MnO_2 u. zu 5,95% aus MnO bestand. Das stagnierende belüftete W. gab nahezu keinen Bodensatz. Plötzlich auftretende Verunreinigung des Trinkwassers (Trübung) hatten ihren Grund nun darin, daß diese Ausscheidungen, teilweise infolge äußerer Erschütterungen, teilweise bei vorkommender Druckverminderung, teilweise durch die eigene Schwere, in viele qm großen Stücken in das Rohr hinunterfielen. Die Ursache des Mn-Gehaltes waren in der Nähe vorkommende, häufig frei stagende Manganerse. Zur Vermeidung dieser Störung wurde Sorge getragen, daß das stark belüftete W. Zeit und Gelegenheit habe, seine Oxydationsprodd. ausscheiden, wozu teilweise die großen Reinwasserbehälter, teilweise die Gravitationsrohrleitungen dienten. Noch energischer schied das belüftete W. (vom deutschen Härtegrad 8) die Manganverbb. nach Zuführung von Kalkmilch aus. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 767–69. 17/8. Arad.) BLOCH.

B. Fanto, Verkothen und Destillieren schäumender Flüssigkeiten. Ein auf die Oberfläche der sd. Fl. geleiteter Strom von Luft oder inertem Gas verhindert jedes Schäumen ohne Verringerung der Destillationsgeschwindigkeit, und zwar ist die Schaumzerstörung nur durch plötzliche Kondensation des die Schaumbblasen erfüllenden Flüssigkeitsdampfes zu erklären. Die Destillationsgeschwindigkeit läßt sich durch Erhöhung der Wärmezufuhr und Gasstromintensität bedeutend steigern. Der Übelstand, daß durch einen stärkeren Gasstrom auch größere Mengen der verstäubten Fl. in die Vorlage gerissen werden, läßt sich durch Anbringung eines passenden Destillationsaufsatzes oder abermalige Destillation leicht beseitigen. Die Methode eignet sich wegen ihrer Einfachheit ohne weiteres für Laboratorien und technische Betriebe. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1233–34. 19/7. Wien. Chem. Lab. d. K. K. Hochsch. f. Bodenkultur.) BLOCH.

Hugo Petersen, *Die rationelle Ausgestaltung des Kammerverfahrens in der Schwefelsäurefabrikation*. Diese beruht im wesentlichen auf richtiger Anwendung des Intensivsystems. Durch das Intensivverfahren leiden die Bleikammern keineswegs mehr als durch das andere System. Durch Einführung des Doppelringes von GLOVER u. GAY-LUSSAC u. des Kammerregulators glaubt Vf., alle Bedenken gegen das Intensivsystem entkräften zu können. Dabei wird durch den Doppelring eine bis aufs höchste gesteigerte Ausnutzung des Kammerraumes geschaffen.

Der Doppelring besteht darin, daß mit dem üblichen System von GLOVER- u. GAY-LUSSAC-Räumen, die mit einer starken 60%igen Nitrose berieselt werden, noch ein zweites System von GLOVER- u. GAY-LUSSAC-Räumen mit der Apparatur verbunden ist, welches mit einer schwächeren S. (54–58° Bé.) berieselt wird, die nur auf diesem zweiten System sirkuliert. Die aus den Kammern entweichenden Stickoxyde werden von den mit schwächerer S. berieselten GAY-LUSSAC-Räumen zum großen Teil aufgenommen, u. die hier ablaufende S. wird für sich der Denitrierung unterworfen, welche wegen der Verdünnung dieser S. sehr rasch u. leicht vor sich geht. Die von der dünnen S. des Gay-Lussac des zweiten unmittelbar auf die Reaktionsräume folgenden Systems nicht absorbierten Stickoxyde werden leicht von dem nun folgenden Gay-Lussac des ersten Systems aufgenommen.

Der zur Vorbeugung von Störungen dienende Bleikammerregulator ist ein Turm zwischen Kammer und Gay-Lussac, der mit einer 55%igen kalten nitrosen S. berieselt wird, die ständig in demselben Turm sirkuliert. Seine Wirkung beruht auf der Möglichkeit der Absorption von Nitrosebildung verhindernden Agensen (SO₂, Wasserdampf und Hitze), auf der Entlastung des Gay-Lussacs bezüglich der Absorption von salpetriger S., wenn die Kammerendgase mit einem Überschuß an solcher das System verlassen, ferner in der Verhinderung der B. der schwer absorbierbaren Untersalpetersäure u. Salpetersäure, also einer stark wirkenden Entsäuerung der Endgase. — Ferner beschreibt der Vf. einen Verteiler, der durch Abschleudern von gleichbreiten, aber verschieden langen Armen eine gute Verteilung über den Gloverturn gewährleistet. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1101–5. 28/6. [28/5°.] Wilmersdorf-Dansig.) BLOCH.

H. Schreib, *Ammoniaksoodaindustrie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 31. 841–42. 28/8. Harburg.) BUSCH.

P. Rohland, *Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksoodafabrik*. Vf. führt gegenüber D'ANS (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 361; C. 1907. I. 1160) Tatsachen zur Erklärung an, warum im Kolonnenapp. trotz der vorhandenen Wassermenge nicht, wie zu erwarten, Stuckgips, sondern eine anhydri-sche Modifikation entsteht (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1895; C. 1907. I. 139). An der Estrichgipsbildung sind voraussichtlich diese anhydri-sche Modifikation und eine weitere, welche bei ca. 100° das Konstitutionswasser vollständig abgibt, trotzdem sie das W. rasch bindet, beteiligt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1228–29. 19/7. [2/4.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie der techn. Hochschule.) BLOCH.

F. Henrich und P. Roters, *Über die Analysen einiger römischer Gläser und Bronsen*. Die auf der Saalburg ausgegrabenen Gläser waren Natrongläser. Ihr Eisengehalt nahm ab mit der Intensität ihrer Färbung von tief dunkelgrün bis farblos, so z. B. Fe₂O₃ = 1,74% (dunkelgrün), 0,82% (grün), 0,49% (farblos). Die grüne Farbe der römischen Gläser wird demnach hauptsächlich durch kiesel-saures Eisenoxydul bewirkt. Der Mangangehalt sämtlicher Scherben beweist, daß Mangan-oxyd als Entfärbungsmittel für Glas dienten, und zwar ist die Farbe des Mangan-silicats komplementär zu der des Eisenoxydulsilicats, so daß sich bei richtiger

Mischung beide Farben aufheben, und farbloses Glas entsteht. Eine der Scherben war von einer perlmutterglänzenden Kruste umgeben, die alle Bestandteile des Glases enthielt u. somit wohl als Zersetzungsprod. des Glases anzusprechen war. — Die untersuchten *Bronsen* ergaben:

Cu	Pb	Sn
73,96%	24,17%	2,37%
84,87 „	13,82 „	1,28 „
97,09 „	0,29 „	2,40 „

(Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1321—22. 2/8.)

BLOCH.

Ernst H. Schultze, *Eine wichtige Frage der Kunstdüngerindustrie*. Da Superphosphate in Deutschland nach „wasserlöslicher“ Phosphorsäure gehandelt werden, so enthalten die deutschen Prodd. gegenüber den englischen und französischen bedeutende Mengen von „freier“ Phosphorsäure, deren genaue und schnelle Best. wegen der Schädlichkeit von Superphosphaten mit zu starkem Säuregehalt eine schon oft empfundene Notwendigkeit ist. Der Vf. hat bewiesen, daß alle Methoden, die bei der Best. von „freier“ Phosphorsäure in Superphosphaten von wss. Lsgg. letzterer ausgehen, von vornherein falsch sind, weil zwischen der gel. „freien“ Phosphorsäure und den phosphorsauren Salzen des Superphosphats bei Lag. denselben in W. Wechselwirkungen stattfinden, wobei das Dicalciumphosphat des Superphosphats eine besondere Rolle spielt. So z. B. wurde durch Zusatz von Dicalciumsalz der Gehalt einer Monocalciumphosphatlsg. an „wasserlöslichem“ P_2O_5 gesteigert, an „freiem“ herabgedrückt, ein Teil des Dicalciumsalzes blieb dabei ungel., löste sich aber auf Zusatz einer Lag. von „freier“ Phosphorsäure. Die Lag. enthielt hierauf an „wasserlöslichem“ P_2O_5 den berechneten Gehalt, an „freiem“ dagegen viel zu wenig. Bei allen von wss. Lsgg. der Superphosphate ausgehenden Methoden hat die untersuchte Lag. nicht dieselbe Zus. wie das zugehörige Superphosphat. Ebenso liefern die Extraktionen mit A. nach der bisherigen Arbeitsweise, die mit Ä. und die mit Aceton unrichtige Zahlen. (Chem.-Ztg. 31. 801. 14/8. Hamburg-Horn. Vers.-Stat. deutscher Düngfabrikanten.)

BLOCH.

Laurenze T. Sherwood u. Gellert Alleman, *Die Anwendung von Zinn als Kathode für die schnelle, quantitative elektrolytische Fällung von Zink, Kupfer, Silber, Cadmium und Nickel*. In dem unterzeichneten Lab. sind Unters. im Gange, um festzustellen, ob Kathoden aus anderen Metallen als Platin für die quantitative elektrolytische Fällung von Metallen benutzt werden können. In der vorliegenden Abhandlung wird über erfolgreiche Vers. zur Verwendung von *Zinnkathoden* für die Fällung von Zn, Cu, Ag, Cd und Ni berichtet. Beim Zn, Cd u. Ni führten im allgemeinen die von EXNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 899; C. 1903. II. 1210) für Platinkathoden angegebenen Versuchsbedingungen zum Ziele. Beim Cu gab die WAGNERsche Oxalatmethode (Ztschr. f. Elektrochem. 2. 613) befriedigende Resultate. Beim Ag wurde mit Erfolg ein Gemisch von KCN und Oxalsäure als Elektrolyt benutzt. Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung der Best. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1065—74. Juli. [18/5.] Dep. of Chem. Swarthmore Coll.)

ALEXANDER.

G. Kassner, *Neue Versuche zur Zuckerabscheidung mit Hilfe von Gips*. Der Vf. suchte die besten Bildungsbedingungen des *Doppelsaccharates* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2 CaO \cdot CaSO_4$ (vgl. C. 1905. I. [1624]; II. 1400*; 1906. I. 338) zu ermitteln, und seine Verwendbarkeit zur praktischen Zuckerabscheidung und Zuckerreinigung zu prüfen, wobei er durch Auspressen von fein zerriebenen Futterrüben (Runkelrüben) er-

haltenen Rübensaft benutzte. Auch sehr fein gepulverter Naturgips läßt sich verwenden; mit sehr fein verteiltem gebranntem Gips wurde das beste Resultat (Fällung von 60,3% des Zuckers) erhalten. Ein Überschuß von feinstem Gipspulver ist für das Zustandekommen des Doppelsaccharats, besw. für die möglichst weitgehende Fällung des Zuckers von Wert; ein Überschuß von Kalk (3 Mol.) ergab ein pulverig-körniges, leichter filtrierbares Doppelcarbonat. Dieses dürfte danach in zwei Zuständen, nämlich als halbweiche, fast kolloidale, schlecht filtrierbare M. u. dann als ein aus härteren Nadelchen bestehender, sich gut von der Mutterlauge trennender Körper, wie er namentlich bei sehr niedriger Temperatur und bei Überschuß von Kalk erhalten wird, existieren. — Die zweite Prüfung ergab, daß bisher bis 75% des Zuckers in den Nd. gebracht werden konnten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 243—50. 11/6. Münster i. W.)

BLOCH.

J. A. de Gew, *Die Aufgabe des Ätznatronverfahrens in der Erzeugung des Holzseilstoffs*. Vf. bespricht zunächst kurz die Entw. der Zellstofffabrikation in Canada; er glaubt, daß dort in Anbetracht der gegenüber anderen Ländern beträchtlich verschiedenen Vorbedingungen für eine industrielle Entw. dem Ätznatronverf. eine große Zukunft bevorsteht. Dieses Verf. hat gegenüber dem Sulfitverf. gewisse Vorzüge; während die Abfällungen des ersten Verf. wieder auf Ätznatron verarbeitet werden können, gehen die Sulfitlauge fast vollständig verloren; ferner greifen die sauren Sulfitlauge die App. viel heftiger an als die alkal. Laugen, so daß beim Sulfitverf. die Abnutzung eine stärkere ist, und die Kosten für Reparaturen höhere sind als beim Ätznatronverf. Weitere Vorteile dieses letzteren Verf. sind, daß das Holz nicht so sorgfältig von Abfällen, wie Ästen, Rinde, Wurzeln etc. befreit zu werden braucht wie beim Sulfitverf., und daß Harze und insbesondere Silicate in Lag. gehen, die die sauren Laugen nicht angreifen; gerade durch das Entfernen der Silicate aus der Holzfaser wird diese aber weich und schmiegsam. Die Hauptaufgabe des Ätznatronverf. besteht in der Erzeugung von gebleichtem Zellstoff aus Laubhölzern, für die es wegen der Leichtigkeit der Fabrikation bei geringen Kosten und der Güte des erhaltenen Zellstoffs ganz besonders geeignet ist.

Die mit dem Ätznatronverf. zu erzielenden Ergebnisse hängen einerseits ab von der Menge des verwendeten Alkalis, dem Druck, der Durchmischung der Materialien und der Dauer des Kochens, andererseits von der Holzart; Coniferenholz ist schwerer aufzuschließen als Laubholz. Zellstoff von besonderen Eigenschaften wird erhalten, wenn gewisse Coniferenholz mit einer zur völligen Lag. der Ligninbestandteile ungenügenden Menge Alkali behandelt werden; diese nicht gel. Bestandteile befinden sich in einem hoch hydratisierten Zustande und verleihen dem aus auf diese Weise erzeugtem Zellstoff hergestellten Papiere große Festigkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 561—63. 15/6. [15/3.*])

RÜHLE.

David Wesson, *Die Seifenlauge von der Raffination des Baumwollsaamenöles*. Rohes Öl enthält eine färbende, harzähnliche Substanz, Albumin, einen pektinähnlichen Körper, Feuchtigkeit und freie Fettsäuren. Um es zu reinigen, wird es mit NaOH-Lauge erhitzt; hierdurch bildet der Farbstoff ein in W. l. Na-Salz, das sich mit der aus den freien Säuren gebildeten Seifenlauge und anderen Verunreinigungen des Öles allmählich als schleimige M. am Boden des Gefäßes ausscheidet. Der Verlust beim Reinigen des Öles beträgt etwa 9%, und wird etwa zur Hälfte durch die freien SS. bedingt. Die je nach den Umständen schmutziggelb, grün oder rot aussehende Seifenlauge wird an der Luft schwarz; sie enthält etwa 40% W., riecht nach Methylamin und geht leicht in Zers. über. Um die Seife aus ihr zu gewinnen, muß sie zunächst mit einem geringen Überschuß von NaOH gekocht und dann ausgesalzen werden; die hiervon abfallende Lauge enthält die

Hauptmenge der organischen und färbenden Bestandteile. Die erhaltene Seife wird gewöhnlich auf einen Gehalt an 66%, Fettsäuren eingekocht und, da sie an sich zu weich ist, mit Seifen von härteren Fetten gemischt und bildet dann die Grundlage für viele wohlfeile Seifen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 595. 15/6. [19/4*])

RÜHLK

J. F. Hinckley, *Gewinnung von Glycerin aus Seifenlauge*. Die nach dem Aussalzen der Seife verbleibende Lauge enthält 3–6%, Glycerin und 8–14%, Salz, neben geringen Beträgen Verunreinigungen. Um noch vorhandene Fettsäuren, namentlich die l. niedrigen SS. zu entfernen, werden die Lauge nach dem Neutralisieren mit einem Metallsalz (Fe, Al oder Ca) versetzt; die entstandene Seife wird abgeschöpft oder abfiltriert und die Fl. eingedampft bis auf einen Gehalt von 34° Bé., entsprechend 6–8%, Salz u. 80–85%, Glycerin. Dieses Rohglycerin wird weiter durch Dest. mit Dampf gereinigt und konzentriert. (Journ. Chem. Soc. Ind. 26. 596. 15/6. [19/4*].)

RÜHLK

L. Pelet u. L. Grand, *Über die Fixierung einiger Farbstoffe durch mineralische Substanzen. (Ein Beitrag zum Studium des Färbevorganges.)* Vf. untersuchten, welche Stoffe unter den unlöslichen Substanzen überhaupt färbbar sind, und versuchten, auch die Menge des fixierten Farbstoffes zu messen. Die Vers. genügen der Gleichung: $\frac{x}{m} = \beta c \frac{1}{p}$ u. beweisen, daß eine rein physikalische Erscheinung vorliegt. Diese physikalische Adsorption ist nicht proportional der Konzentration der Lösungen. Die Identifizierung der Adsorptionserscheinungen von Farbstoffen durch Kohle mit den Vorgängen der Textilfärbung (FREUNDLICH und LOSEV) konnte bestätigt werden. Mineralische Substanzen, wie Kieselsäure etc., fixieren den basischen Farbstoff Methylenblau wie Textilfasern. Die Gehaltsbestimmung der Methylenblaulösungen durch solche von Krystallponceau und umgekehrt ist genau. Die Konstante 0,15, die aus der Arbeit von FREUNDLICH und LOSEV, welche dieselbe durch spektrophotometrische Unters. bestimmt hatten, entnommen wurde, hat bei der Berechnung Zahlen ergeben, welche den experimentell gewonnenen Werten sehr nahe kommen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 41–49. Aug. Lausanne. Lab. f. indust. Chemie d. Univ.)

BRAHM

B. Tollens, *Pentosen und Pentosane und ihre Beziehungen zur Papierindustrie*. Eine Abhandlung über Natur, V., Eigenschaften und Best. der Pentosen und Pentosane mit besonderer Berücksichtigung ihrer Best. bei Papiermaterialien u. Papier. (Papier-Ztg. 1907. Nr. 56. 60. 61. 18 S. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. der Univ.; Sep. v. Vf.)

MACH

W. P. H. Van den Driessen-Mareeuw, *Über eine Art von Bildhauerton*. Die Analyse eines unter dem Namen *Plasticin* in den Handel kommenden Präparates ergab 30%, Schwefel, 32%, Lanolin, 37%, Kartoffelstärke u. 1%, Ultramarin. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 941–43. 3/8. Utrecht.)

HEHLK

Andrew Short, *Die Verkokung von Durham-Kokssteine und die Verteilung von Stickstoff und Schwefel*. Die Vers. sind an einem Koksofen, Patent OTTO-HILGENSTOCK, ausgeführt worden und bezweckten, die Art der Änderung in der Zus. der Gase beim Fortschreiten der Verkokung und gleichzeitiger Steigerung der Temperatur festzustellen. Die Gasproben wurden in Zwischenräumen von je 5 Stunden aus dem Steigrohr entnommen. Ihre Unters. ergab, daß im Beginn der Dest. das

Gas reicher an leuchtenden Bestandteilen ist und verhältnismäßig arm an H, daß später jedoch der Gehalt an H stetig steigt, und der Gehalt an KW-stoffen entsprechend abnimmt; ebenso fällt der Gehalt an NH_3 ständig, bis er gegen das Ende der Verkokung praktisch 0 wird. In dem Maße ferner wie der Druck des Gases und seine Temperatur steigt, nimmt der Gehalt an Cyan auf Kosten des NH_3 zu. Die Einzelheiten sind aus den beigegebenen Tabellen und graphischen Darst. ersichtlich. Stehende Retorten haben gegenüber liegenden den Vorteil, daß das Gas bei ersteren weniger mit den heißen Retortenwandungen in Berührung kommt und somit seine hierdurch bedingte Zers. nicht in dem Maße stattfinden kann wie bei letzteren. Der Gehalt der Gase an N steigt auch beim Fortschreiten der Verkokung stetig an. Hinsichtlich des Gehaltes des Gases, des Teeres, Koks und des Gaswassers an N und S, bezw. an den Verb. dieser beiden Elemente muß auf die beigegebenen Tabellen verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. Ind. 26. 581—85. 15/8. [21/3°].) RÜHLE.

Humphrey Owen Jones und Hubert Arthur Wootton, *Die chemische Zusammensetzung des Petroleums von Borneo*. Das Petroleum von Borneo besteht zu etwa gleichen Teilen aus Paraffinen, hydroaromatischen u. aromatischen KW-stoffen; ca. 6—7% des Öles sind Naphthaline. Die braunen Rohöle, D¹⁴. 0,83—0,87, zerfallen in zwei Klassen, je nachdem der Rückstand der Dest. Paraffin oder Asphalt ist. Die Dest. beginnt bei 100° und liefert bis 260° ein farbloses Destillat; die Fraktionen über 180° färben sich aber durch Oxydation an der Luft. D. der einzelnen Fraktionen ist größer als bei den entsprechenden Fraktionen amerikanischer und russischer Öle. Die aromatischen KW-stoffe wurden durch Nitrieren der einzelnen Fraktionen abgetrennt, wobei u. a. Benzol, Toluol, m-Xylol u. Mesitylen nachgewiesen wurden. Benzol bildete mit Hexan und Cyclohexan eine konstant sd. Mischung. Das Öl ist frei von Schwefel und enthält kaum basische oder saure Anteile. — Aus den Fraktionen Kp. 180—210° erhielt man nach dem Auflösen von Pikrinsäure in diesen eine größere Menge eines Gemisches von Pikraten. Destilliert man diese mit Wasserdampf, so gehen Naphthalin, α - u. β -Methylnaphthalin neben höheren Homologen über. Im Kolben bleiben dunkelrote Nadeln zurück, welche mechanisch von der Pikrinsäure getrennt werden und nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. bei 122—123° schm.; sie sind das Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, des β -Dimethylnaphthaline, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, das nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Die minderflüchtigen Fraktionen sind linksdrehend, während amerikanische und russische Öle gewöhnlich rechtsdrehen (RAKUSIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 554; C. 1904. II. 270). (Proceedings Chem. Soc. 23. 184. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1146—49. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

W. Bertelsmann, *Heizung und Beleuchtung*. Bericht über die Fortschritte im 1. Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 8. 237—47. 15/8. Tegel b. Berlin.) BLOCH.

Fritz Limmer, *Über Linoleum*. Vf. schildert dessen Geschichte, Bereitung und Verwendung. Es besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von oxydiertem Leinöl (*Linocyn*) und Korkmehl, das, mit geeigneten Zusätzen versehen, auf ein Gewebe von Jute gewalzt oder gepreßt wird. Als Zusätze kommen in Betracht Kopal (überhaupt Harz), Farbstoff u. Holzmehl. Man unterscheidet nach dem Verf. der Oxydation des Leinöls das WALTONSche Verf. (nach dem ersten Hersteller F. WALTON, 1863), bei welchem russisches, gekochtes Leinöl beim Herabfließen über Nesselgewebe langsam durch entgegenströmende Luft von 30° unter Belichtung durch Sonnenlicht oxydiert wird, und das TAYLORSche Verf., nach welchem ge-

kochtes Leinöl durch Einblasen von Sauerstoff und Zusatz von Oxydationsmitteln oxydiert wird. Die Oxydation nach WALTON dauert 4–5 Monate, liefert aber ein ausgezeichnetes Linoleum, die Oxydation nach TAYLOR dauert 8–12 Stdn., liefert auch Leinöl von größerer Aufnahmefähigkeit für Korkmehl, aber ein Linoleum von geringerer Qualität. — Bei der Oxydation des Leinöls geht Leinöl- oder Linolsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, über in harzige Linoxynsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, diese schließlich in das neutrale Linoxyn, $C_{18}H_{34}O_{11}$. Das mit Harz gekochte Linoxyn heißt Linoleumsement. Auf starkes Papier oder Leinengewebe gepreßtes Linoleum findet als *Linocrusts* Verwendung als Ersatz für Ledertapete zur Wandbekleidung. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1349–54. 9/8. 1907. [25/10.* 1906.] Freiberg i. S.)

BLOCH.

Patente.

Kl. 12. Nr. 186659 vom 23/3. 1906. [4/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäuredihalogenuiden*. Das Verf. zur Darst. von Methylencitronensäuredihalogenuiden besteht darin, daß man Fünffachhalogenphosphor auf *Methylencitronensäure* oder ihre Salze einwirken läßt. Es ist nicht möglich, das Chlorid durch Einw. von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid auf Methylencitronensäure zu gewinnen. — Das *Methylencitronensäurechlorid*, $CH_2 \begin{array}{c} \diagup O \cdot CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CO \cdot Cl \\ \diagdown \end{array}$ bildet in reinem Zustande dicke, säulenförmige, farb- und geruchlose Krystalle, F. 74–75°. — Das *Methylencitronensäurebromid* ist ein Öl, mit W. leicht sera. in die S. und Bromwasserstoff. Die Dihalogenuide sind Zwischenprodd. für die Darst. von Arzneimitteln.

Kl. 12. Nr. 186739 vom 22/6. 1905. [9/7. 1907].

Paul Hoering u. Fritz Baum, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren*. Das Verf. zur Darst. von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Dialkylcyanessigsäuren durch Erhitzen, z. B. durch wiederholtes langsames Destillieren, in die entsprechenden Dialkylacetonitrile überführt, diese der Einw. von Brom unterwirft u. die so gewonnenen Dialkylbromacetonitrile mit konz. Schwefelsäure zu den Dialkylbromacetamiden verseift. — *Diäthylacetonitril* gewinnt man durch wiederholtes langsames Erhitzen der *Diäthylcyanessigsäure*, ebenso aus *Dipropylcyanessigsäure* das *Dipropylacetonitril*, eine farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 183–184°. Durch Einw. von Brom entstehen aus den Nitrilen *Diäthylbromacetonitril*, Kp₇₆₀. 183–185°, Kp₁₄. 68° u. *Dipropylbromacetonitril*, Kp₇₆₀. 209°, Kp₁₈. 103–104°; diese liefern bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade *Diäthylbromacetamid*, F. 64–65°, und *Dipropylbromacetamid*.

Kl. 12. Nr. 186740 vom 1/12. 1905. [9/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren*. Es wurde gefunden, daß man die *Monobromfettsäuren* auf einfache Weise und in vorzüglicher Reinheit erhält, wenn man auf *ungesättigte Fettsäuren* Bromwasserstoff in statu nascendi einwirken läßt. Man mischt zu diesem Zweck z. B. die ungesättigte Fettsäure mit einem Brommetall und einer S., die imstande ist, aus Brommetallen Bromwasserstoff frei zu machen, rührt diese Mischung vorteilhaft mit einem organischen Lösungsmittel an und

schüttelt bei erhöhter Temperatur längere Zeit durch. Die Monobromfettsäuren entstehen so in besserer Ausbeute und größerer Reinheit als durch Anlagerung von fertigem Bromwasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Monobrombehensäure* aus *Erucasäure* und von *Monobromstearinsäure* aus *Ölsäure*.

Kl. 12. Nr. 186881 vom 16/2. 1906. [9/7. 1907].

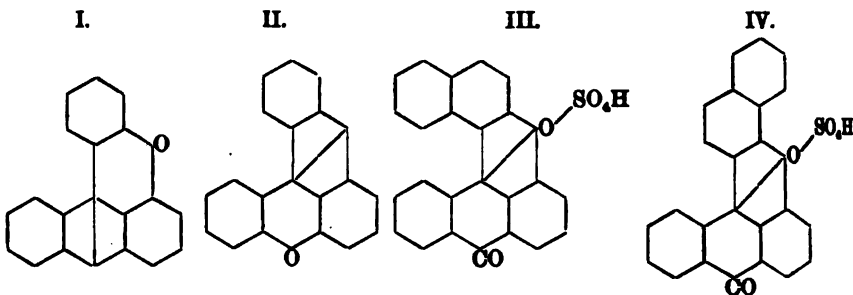
Arnold Reissert, Marburg, *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd*. Die nach Patent 182 218 (C. 1907. I. 1295) erhältliche *Diguecksilberverb.* des *o-Nitrotoluols* wird von Salpetersäure unter B. von Quecksilberoxyd-, bezw. Quecksilberoxydulnitrat zersetzt. Benutzt man Salpetersäure, D. 1,4, so findet Selbsterwärmung und sehr energische Rk. statt, verwendet man dagegen verd. S., so tritt erst bei erhöhter Temperatur eine Zers. der Quecksilberverb. ein, u. man erhält als Hauptprod. neben anorganischem Quecksilbersalz *o-Nitrobenzaldehyd*. Auch durch salpetrige S. findet eine Oxydation unter Spaltung in anorganisches Quecksilbersalz und *o-Nitrobenzaldehyd* statt. Bei diesem Verf. kann die Entstehung von *o-Nitrobenzoesäure* im wesentlichen vermieden werden, auch wenn das gesamte Ausgangsmaterial zur Oxydation gelangt. Ferner kann man den Aldehyd während der Oxydation aus der Reaktionsflüssigkeit entfernen und somit der weiteren Oxydation entziehen, indem man während der Rk. Wasserdampf durch die Mischung leitet. Bei den direkten Oxydationsverfahren ist diese Maßnahme nicht anwendbar, da auch das *o-Nitrotoluol* mit Wasserdampf flüchtig ist.

Kl. 12. Nr. 186882 vom 23/2. 1906. [4/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Cöroxonium- und Cörthioniumverbindungen*. Behandelt man die in der Patentschrift 158 531 (C. 1905. I. 1517) beschriebenen α -Oxyanthrachinonaryläther mit Kondensationsmitteln, so findet eine innere Ringschließung statt, indem Körper entstehen, in welchen ein Anthracenkern u. ein Xanthonring vereinigt sind. Der Komplex I. oder II., welcher auch die Muttersubstanz der *Cöroleine* darstellt, wird *Cöroxen* genannt. Die Körper nun, welche aus den α -Oxyanthrachinonaryläthern entstehen, sind sauerstoffhaltige Derivate des Cöroxens. Sie besitzen ausgeprägt basische Eigenschaften und gehören zur Klasse der, vierwertigen Sauerstoff enthaltenden, Oxoniumbasen. Sie werden daher als *Cöroxoniumderivate* bezeichnet. Ihre Verb. mit SS. sind Oxonium-, bezw. Cöroxoniumsalz.

In ganz analoger Weise entstehen aus dem α -Thiophenyläther der Anthrachinonreihe (Patentschrift 116 951; C. 1901. I. 210) analoge schwefelhaltige Basen, bezw. deren Salze, welche als *Cörthioniumverb.* bezeichnet werden können. Die Kondensation wird mit den verschiedensten sauren oder neutralen Kondensationsmitteln, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsink, ausgeführt. Die Konzentration der Schwefelsäure muß so gewählt werden, daß eine Sulfurierung nicht eintritt. Aus *Erythrooxyanthrachinonphenyläther* entsteht beim Erhitzen mit 65–70%iger Schwefelsäure auf 160–180° das *Cöroxoniumsulfat*, aus dessen Lsg. durch Ammoniak die freie Cöroxoniumbase (*Cöroxonol*) ausgefällt wird, lange, weiße Prismen (aus h. Toluol oder Xylol), unl. in W. und Alkalien, zwl. in h. Toluol, l. in h., verd. Mineralsäuren mit braunroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelblich braunrot. Die Sulfatlsg. gibt mit starker Salzsäure und Eisenchlorid ein dunkelrotes, wl., krystallinisches Eisenchloriddoppelsalz, $C_{20}H_{11}O_5Cl \cdot FeCl_2$, F. 233°. Beim längeren Kochen mit A. entsteht ein Äthyläther, $C_{20}H_{15}O_5$, F. 145°. Ferner enthält die Patentschrift ein ausführliches Beispiel für die Darst. von wl., violett-schwarzen *Benzocöroxoniumsulfat* (III.) aus *Erythrooxyanthrachinon- β -naphthyläther* durch Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf 165°; die entsprechende Carbinol-

base kristallisiert aus A. in kaum gefärbten Krystallen, F. 186–187°; das dunkelviolette Chlorid in 15%iger Salzsäure II.; die Lag. gibt mit Eisenchlorid ein svl. schwarsviolett. Eisenchloriddoppelsalz, $C_{14}H_{10}O_2Cl \cdot FeCl_2$. Aus *Erythroxyanthrachinon- α -naphthyläther* entsteht das *Isobenzocöroxonolsulfat* (IV.). *Anthre-*



chinon- α -thiophenoläther gibt beim Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf 150 bis 170° das violettrote Sulfat des *Örthioniums*; die mit Alkali erhaltliche freie Base läßt sich aus A. umkristallisieren. Die *Örthioniums*salze sind im allgemeinen intensiver gefärbt als die entsprechenden *Öroxonium*salze.

Kl. 12, Nr. 186883 vom 25/11. 1905. [29/6. 1907].

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer 3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazoldisulfosäure*. Es wurde gefunden, daß die *3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure*, welche man beispielsweise erhalten kann, wenn man die Benzylidenverb., die aus *m*-Nitrobenzaldehyd u. einem von der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure abgeleiteten o-Aminosazofarbstoff gewonnen wird, der Einw. saurer Reduktionsmittel unterwirft, durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme in eine Disulfosäure übergeht, die sich mit Diazverbb. zu klaren, ll. substantiven Farbstoffen von hervorragender Säureechtheit vereinigen läßt. Die Disulfosäure ist ein schwach gefärbtes Pulver, wl. in W., ll. in Alkalien, zum Unterschied von der Monosulfosäure unl. in Mineralsäuren. Die Disulfosäure liefert mit den Alkalien u. den alkal. Erden ll. Salze; mit Kupfer liefert sie ein gelb gefärbtes, in W. wl. Kupfersalz.

Kl. 12, Nr. 186884 vom 20/4. 1906. [2/7. 1907].

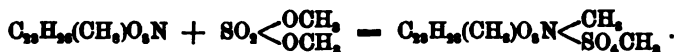
(Zus.-Pat. Nr. 174380 vom 8/2. 1905; früheres Zus.-Pat. 183589; vgl. C. 1907. II. 276.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkyl-narcein- oder -homonarcein-Additionsprodukten und deren Alkylestern*. Bei weiterer Bearbeitung der dem Hauptpat. 174380 und dessen Zusatzpat. 183589 zugrunde liegenden Verf. wurde gefunden, daß die durch Ersatz des einen H-Atoms der Methylengruppe des Narceins durch Alkyle darstellbaren *Alkyl-narceine* u. *Methyl-homonarceine* und deren Ester beim Behandeln mit Alkylhalogenen, -sulfaten, -phosphaten oder -nitratn additionelle Verb. eingehen. Es gelingt auch, die gleichen Verb. in einer Operation durch Behandeln von *Narcein- oder Homonarceinalkalien* mit Alkylestern, z. B. mit Dimethylsulfat, zu erhalten. Da deren Carboxylgruppe noch frei ist, so lassen sie sich nach den üblichen Esterifizierungsmethoden, z. B. durch Behandeln alkoh. Salzsäure, in die entsprechenden *Alkyl-narceiniumester*, z. B. *Äthyl-narceiniumjodäthyläthylester*, überführen. Es ist gleichgültig, ob die Alkyl-narceine zuerst addiert und dann esterifiziert werden oder umgekehrt, auch kann man Narcein zuerst addieren, dann Alkylderivate darstellen und diese esterifizieren.

und umgekehrt. Bei Behandlung von Narceinalkali mit Dimethylsulfat entsteht das Methylnarceinmethylsulfatadditionsprod. nach folgender Gleichung:



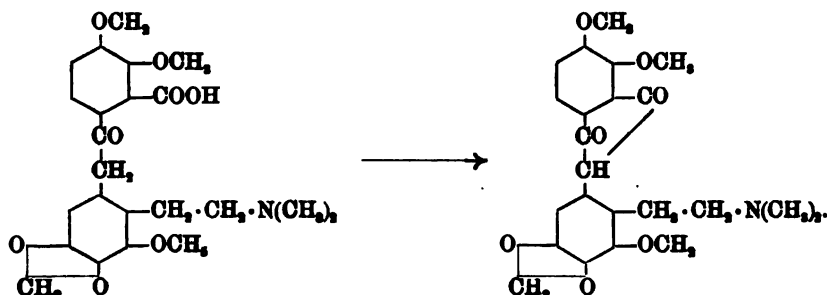
Derselbe Körper entsteht, wenn Methylnarcein mit Dimethylsulfat behandelt wird:



Das demäß Pat. 174380 darstellbare *Äthylnarceinderivat*, $C_{22}H_{22}(C_2H_5)_2O_2N$, gibt mit Jodmethyl das Additionsprod. $C_{22}H_{22}(C_2H_5)_2O_2N(C_2H_5)J$, F. 140—144°. Der *Äthylnarceindihylester* liefert mit Jodmethyl in alkoh. Lsg. *Äthylnarceindihylesterjodmethylat*, $C_{22}H_{22}(C_2H_5)_2O_2(C_2H_5)N(C_2H_5)J$, F. 184—185°. Die Lsg. von *Narcein* in A. u. Kalilauge gibt mit Dimethylsulfat ein Additionsprod. vom F. 184—186°. Aus *Methylnarcein* und Trimethylphosphat entsteht das Additionsprodukt $C_{22}H_{22}(CH_3)_3O_2N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ PO_3CH_3 \end{smallmatrix}$, dessen salzsaures Salz unter Zers. bei 196° schm. Mit Benzolsulfosäuremethylester liefert *Methylnarcein* das Additionsprod. $C_{22}H_{22}(CH_3)_2O_2N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ SO_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$, dessen salzsaures Salz bei 136° schmilzt.

Kl. 12p. Nr. 187138 vom 21/4. 1906. [11/7. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aponarcein*. Es wurde gefunden, daß das bewegliche H-Atom der Methylengruppe im *Narcein* zusammen mit dem Hydroxyl der Carboxylgruppe durch wasserentziehende Mittel, wie anorganische Säuren — z. B. Salzsäure —, anorganische Säurechloride — z. B. Phosphoroxychlorid oder Phosgen —, organische Säurechloride oder Säureanhydride — z. B. Benzoylchlorid oder Acetylchlorid — dem Narceinmolekül entzogen werden kann gemäß folgender Gleichung:



Das so entstehende *Aponarcein* krystallisiert aus Ä. in gelben Nadeln, F. 112 bis 115°, in k. und h. W. fast unl., ll. in verd. A., in krystallinischem Zustande in Ä. wl., in Xylol, Tolnol, Bal., Chlf., Aceton schon in der Kälte ll., in Essigester wl., swl. in Lg. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Narcein. Das salzsaure Salz, $C_{22}H_{22}NO_7 \cdot HCl + H_2O$, bildet gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 144°. Das Aponarcein gibt Additionsprodd. mit Halogenalkylen, Alkylsulfaten und -phosphaten. Das Aponarcein, sowie dessen Derivate sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 29a. Nr. 183153 vom 3/6. 1904. [5/4. 1907].

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak*. Die Auf-

lösung der Cellulose im Kupferoxydammoniak wird nun dadurch erleichtert, daß die Cellulose einer Vorbehandlung mit einem weniger kons. *Kupferoxydammoniak*, dem etwas *Natronlauge* zugesetzt ist, unterworfen wird. Durch den Gehalt an *Natronhydrat* wird bewirkt, daß die Cellulose das Kupferoxyd aus dem Bade gewissermaßen auslaugt, und fast sämtliches Kupfer auf der Faser abgelagert wird. So vorbehandelte und dadurch aufgequollene Cellulose löst sich spielend leicht in dem darauf folgenden eigentlichen Lösungsbade von Kupferoxydammoniak auf.

Kl. 29^b. Nr. 184150 vom 8/4. 1905. [1/5. 1907].

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Kupferoxyd bei der Herstellung von künstlichen Gespinnstfasern*. Zur Gewinnung des Kupferoxyds aus den blauen Fällflüssigkeiten der *Kupferoxydammoniakcellulose* werden dieselben einfach mit Cellulose behandelt, wobei das Kupfer auf der Cellulose niedergeschlagen wird, welche sich nun in diesem Zustande gemäß dem Pat. 183153 (vgl. vorstehend) spielend leicht in Ammoniak, besw. Kupferoxydammoniak auflöst, so daß bei dem neuen Verf. das Kupfer immer wieder in den Prozeß direkt zurückkehrt.

Kl. 29^b. Nr. 183317 vom 6/4. 1906. [5/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des franz. Pat. vom 25/7. 1905 gewährt worden.)

Friedrich Todtenhaupt, Dessau, *Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und künstlichen Haaren aus Casein*. Das Verf. besteht darin, daß man an Stelle des bisher zur Auflösung des Caseins benutzten Eg. nunmehr eine *Chlorzinklsg.* verwendet. Als Fällbad kann man reines W., verd. Methylalkohol, A. oder ähnliche leichte Fl. benutzen. Die in das Fällbad gepreßte, gut fadensichende Lsg. liefert zusammenhaltende, nicht aneinander klebende, gut aufwickelbare Fäden, die nach der bekannten Behandlung mit *Formaldehyd* in gleicher Weise wie natürliche Seide verarbeitet werden können. Die Behandlung mit letzterem geschieht entweder im Fällbade, dem man von vornherein *Formaldehyd* zugesetzt hat, selbst oder nachher mit fl. oder gasförmigem *Formaldehyd*.

Kl. 29^b. Nr. 183557 vom 7/4. 1904. [20/4. 1907].

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcolluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form*. Um eine möglichst konzentrierte Lsg. zu erhalten, wird nun der auf gewöhnliche Weise erhaltenen *Kupferoxydammoniakcelluloselsg.* ein sehr großer Teil des *Ammoniaks* durch Absaugen entzogen, wobei eine Ausscheidung von Cellulose, wie sie beim bloßen Stehen solcher Lsgg. an der Luft bereits eintritt, nicht stattfindet. Man kann zur Herst. der Lsgg. nun außergewöhnlich starke *Ammoniaklsgg.* verwenden, wodurch eine gute Auflösung der Cellulose bewirkt wird, ohne daß, da das abgesaugte Ammoniak gleich wieder in W. gel. wird, ein Verlust an Ammoniak eintritt.

Kl. 29^b. Nr. 183623 vom 21/6. 1902. [4/4. 1907].

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung reifer Viscoselösungen*. Bei der Verarbeitung von wss. Lsgg. der *Roburviscoses* — *Celluloseethiocarbonat* — auf Fäden, Films etc. durch Behandlung mit der als Erstarrungsbade dienenden *Chlorammoniumlsg.* scheiden sich gleichzeitig schwefelhaltige Nebenprodd. mit aus, welche den erzeugten Fabrikaten eine weißgelbliche, glanzlose Mißfarbe erteilen. Dies wird nun dadurch vermieden, daß die *Roburviscoses* nicht mehr in W., sondern in *Kali-* oder *Natronlauge* aufgelöst und die erhaltene

Lsg. über 40° liegende Temperaturen — am besten auf 60—80° — erwärmt wird. Dabei scheint das Alkali auf die das Aussehen des Fabrikats schädigenden Schwefelverbb. einzuwirken; die Lsg. färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar, ein charakteristischer Leimgeruch tritt auf, die Lsg. koaguliert jedoch weder jetzt, noch beim Erkalten.

Kl. 29b. Nr. 184510 vom 3/1. 1906. [6/5. 1907].

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, Akt.-Ges., Kelsterbach a. M., Verfahren zur Herstellung von künstlichem Hanfbast. Um dem aus glanzreichen Fäden, wie Seide, Kunstseide, Glanzstoff, Viscoseseide, mercerisierter Baumwolle, durch Zusammenkleben zu einem Band hergestellten künstlichen *Hanfbast* ein möglichst natürliches Aussehen und ebensolche Eigenschaften namentlich bezüglich der Wasserbeständigkeit zu geben, werden dem Binde- oder Klebmittel vor, während oder nach der Herst. des künstlichen Hanfbastes ein *Deckmittel* (Kreide, Zinkweiß, Schwerspat, amorpher Schwefel u. dgl.) und ein entsprechender Farbstoff zugegeben. Hierdurch wird im besonderen auch eine Verminderung des Glanzes, d. h. eine *Abglänzung* des Kunstproduktes erzielt. Das Deckmittel kann aber auch durch chemische Behandlung des Bindemittels mit geeigneten Stoffen erzeugt werden. Wird als solches z. B. wss. *Viscoselsg.* benutzt, welche noch nicht in den Zustand der sogenannten Reife übergegangen ist, so wird beim Durchziehen des Bändchens (künstlichen Hanfbastes) durch Mineralsäuren Schwefel ausgeschieden, welcher zum Abglänzen genügt, so daß ein weiterer Zusatz von Deckmitteln zum Bindemittel nicht nötig ist, und gleichzeitig eine Fixierung des Bindemittels bewirkt wird.

Kl. 29b. Nr. 184736 vom 29/7. 1905. [6/5. 1907].

Theodor Eugen Schiefner, Berlin, Verfahren zum Aufschließen der Jutfaser. Um möglichst große Weichheit, Elastizität und Verspinnbarkeit der Jutfaser zu erzielen, wird dieselbe zunächst in bekannter Weise mit *flüen Alkalien* unter Druck mehrere Stunden lang gekocht und hierauf mit einer *Emulsion von Palmfett oder Cocosöl in Alkohol* nachbehandelt. Hierdurch wird es möglich, 1 kg derartig behandelter Jute bis zu 50000 m Fadenlänge zu verspinnen.

Kl. 29b. Nr. 185139 vom 4/9. 1904. [21/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175296 vom 7/4. 1904.)

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, Verfahren zur Herstellung künstlicher, glänzender Fäden. Das Verf. des Hauptpat., wonach die Fadenbildung dadurch erwirkt wird, daß der gespritzte Faden von einer sauren oder erwärmten Gasatmosphäre umgeben wird, wird nun dahin weiter ausgebildet, daß die Fadenbildung in einer Gasatmosphäre erfolgt, welche von einem *Erstarrungsmittel* in sehr feiner Verteilung (nebelartig) durchsetzt ist.

Kl. 29b. Nr. 185294 vom 9/2. 1906. [10/5. 1907].

Albert Lecoeur, Rouen, Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung künstlicher Seide bestimmt ist. Um aus dem in üblicher Weise aus metallischem Kupfer, Luft oder Sauerstoff und Ammoniak hergestellten *Kupferoxydammoniak* (*Schweisers Reagens*) die die Auflösung der Cellulose hindernde, bzw. hierfür nicht in Betracht kommenden Salze (Nitrite u. *krystallisierbares Kupferoxydammoniak*) zu entfernen, wird dasselbe nunmehr der *Dialyse* unterworfen. Man erhält dann eine Kupferoxydammoniaklg., welche nur noch *kolloidales Kupferoxydammoniak*, das eine beträchtliche Auflösungsfähigkeit für Cellulose besitzt, enthält

und ohne Zers. (Ausscheidung von Kupferoxydhydrat) bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann.

Kl. 30g. Nr. 184283 vom 17/10. 1905. [28/4. 1907].

Friedrich Feldtmann, Altona, *Hohlstöpsel mit konischem Hohlraum für Flaschen*. Der in bekannter Weise zum Abmessen von Medikamenten (Brunnensalzen etc.) zu benutzende Hohlstöpsel mit konischem Hohlraum wird nun dadurch seinem Gebrauchszweck noch mehr angepaßt, daß die Innenwand des Hohlraumes mit als Marken dienenden Abstufungen versehen ist, wodurch es möglich wird, verschieden große Mengen abmessen zu können.

Kl. 30g. Nr. 186086 vom 24/3. 1906. [11/6. 1907].

Willy Ernst Kersten, Bonn, *Tropfenheber*. Um beliebig viele Tropfen beim Eintauchen dieser Vorrichtung in eine Fl. entnehmen zu können, sind an einem oder beiden Enden eines Stieles aus Draht oder dgl. kleine löffelartige Teile übereinander angebracht. Je nach der Anzahl der Tropfen, die man entnehmen will, taucht man den neuen Tropfenheber mehr oder weniger tief in die Fl. ein.

Kl. 30h. Nr. 183190 vom 3/7. 1904. [2/4. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Darstellung klarer, flüssiger oder starrer, homogener Substanzen aus Campheröl*. Zur Herst. dieser mit Alkohol oder Glycerin in jedem Verhältnis klar mischbaren, mit W. erst bei stärkerer Verdünnung milchige, aber haltbare Emulsionen ergebenden Stoffe aus Campheröl, werden in letzterem *fettsaure Alkalien* auf h. Wege gelöst; um leichter bewegliche Prodd. zu erhalten, ersetzt man die fettsauren durch *harssaurer Alkalien*.

Kl. 30i. Nr. 183335 vom 10/8. 1906. [2/4. 1907].

W. Gruschwitz, Darmstadt, *Verfahren zum Imprägnieren von Stoffen und Geweben mit Kondensationsprodukten aus Gerbsäure und Formaldehyd*. Um bei der Herst. dieser Art Gewebe durch Imprägnieren mit dem *Gerbsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte*, welches auf der Faser selbst erzeugt wird, letzteres ohne Anwendung eines Kondensationsmittels oder von Druck auszuführen, wird die Kondensation nunmehr durch Erhitzen der mit Gerbsäure (Tannin, Sumach, Dividivi etc.) imprägnierten u. in Formaldehydlag. eingelegten Stoffe und Gewebe in offenen Gefäßen bewirkt.

Kl. 30i. Nr. 185331 vom 19/12. 1905. [24/5. 1907].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff zu Desinfektions-, Bleich- und Heilswecken*. Dieses Verf. der *Sauerstoffentwicklung* besteht darin, daß man auf *Perborate*, insbesondere *Natriumperborat* mit oder ohne *Boräuresatz* *Manganborat* in Ggw. von Wasser einwirken läßt.

Kl. 39b. Nr. 184915 vom 18/12. 1905. [10/5. 1907].

Julius Hofmeier, Kroisbach b. Graz, *Verfahren zur Herstellung hornartiger plastischer Massen aus Keratinsubstanzen, wie Horn, Haaren u. dgl.* Um die Quellbarkeit, bezw. Löslichkeit der genannten *Keratinsubstanzen* in Alkalien zu erhöhen, werden dieselben nach dem neuen Verf. einer Vorbehandlung mit verd. Säuren, vorzugsweise Salzsäure längere Zeit bei nicht zu hoher Temperatur, bis etwa 70°, unterworfen und dann erst mit *Alkalien*, *Erdalkalien* oder *Ammoniak* unter Druck behandelt, wobei man diese Behandlung entweder so weit treiben kann, daß nur ein Aufquellen der M. eintritt, worauf man durch Pressen ein homogenes, *hornartiges Endprodukt* erhält oder man läßt die Einw. der Alkalien etc. so

lange dauern, bis eine vollständige Lsg. eintritt, die, mit Kohlensäure neutralisiert, beim Eindampfen ein Endprod. von mehr *caseinähnlichen* Eigenschaften ergibt. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Permanganat läßt sich dasselbe bleichen; auch kann dasselbe wie auch das erstere Prod. einer Härtung mit *Formaldehyd* unterworfen werden.

Kl. 39^b. Nr. 185240 vom 14/2. 1906. [4/6. 1907].

(Der diesem Patente zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität des französischen Patentens vom 5/6. 1905 gewährt worden.)

H. Cathelineau u. A. Fleury, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes*. Zur Herst. dieses zur Weiterverarbeitung auf *Fäden* (*künstliche Seide*), *Häutchen* (*Films*), in Platten zerschneidbare *Blöcke* (für photographische Zwecke) geeigneten, *plastischen u. durchsichtigen Prod.* wird *Casein* mit einem *Phenol* (z. B. *Carbolsäure*, *Kresot* oder *Guajakol*) mit oder ohne Druck erhitzt, worauf eventuell *Cellulosenitrate*, *Terpentin*, *Acetanilid* oder Farbstoffe, Füllstoffe oder Glycerin hinzugefügt werden.

Kl. 39^b. Nr. 185808 vom 7/6. 1905. [7/6. 1907].

J. Basler & Cie., Basel, *Verfahren zur Herstellung von celluloidartigen Massen*. Als *Campherersatz* dienen bei diesem Verf. die *Borneole*; dazu werden die in einem Lösungsmittel für Nitrocellulose, wie Äthylacetat, Amylacetat, Aceton, einer Mischung von Ä. und A. gel. Borneole vorteilhaft mit A. durchfeuchteter Nitrocellulose innig vermischt, worauf nach Erzielung eines homogenen Prod. das Lösungsmittel wieder entfernt wird.

Kl. 39^b. Nr. 185190 vom 16/5. 1905. [16/5. 1907].

Giovanni Gérard, Ernesto Garbin u. Carlo Gérard, Genua, *Verfahren zur Verarbeitung von Celluloidabfällen und anderen Nitrocellulose enthaltenden Stoffen*. Das Verf. bezweckt, die genannten Stoffe möglichst in ihre Bestandteile, wie Campher, Salpetersäure, Cellulose, Naphthalin, Fettsäuren, Farbstoffe zu zerlegen, und besteht im wesentlichen darin, daß man in die durch Behandeln solcher Stoffe mit Legg. von Alkalihydraten gewonnenen alkal. Fl. nach event. Neutralisierung Wasserdampf einleitet, der nach dem Austritt aus der alkal. Fl. zwecks Zurückhaltung der mitgeführten Aldehyde und Ketone zuerst eine Natriumbisulfidlösung und zur Abscheidung des Camphers, des Naphthalins oder der mit Wasserdampf flüchtigen anderen Campherersatzmittel eine Wassersäule passiert. Dabei kann zur Neutralisation der alkal. Leg. das saure Kondensat verwendet werden, welches man durch vorsichtiges Erhitzen (trockene Dest.) eines Teiles der verfügbaren Celluloidabfälle u. dgl. auf höhere Temperaturen gewinnt. Das Erhitzen kann durch Einführen hochoerhitzter Metallstücke in die in einem luftdicht geschlossenen Behälter untergebrachten Abfälle bewirkt werden. Die Neutralisierung der alkal. Fl. kann auch erst nach Abtreibung der mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile erfolgen.

Kl. 39^b. Nr. 186280 vom 28/9. 1906. [15/6. 1907].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Masse aus gepulvertem Magnesiumsilicat*. Eine ähnlich wie fossile Harze und Hartgummi zu Gebrauchszwecken verarbeitbare, überaus harte, homogene, durchscheinende M., die in der Wärme fl. und gußfertig ist, beim Erkalten nicht schwindet, plastische Formen präzise wiedergibt etc., wird nun erhalten, wenn man fein geschlemmte *mineralische kiesel-saure Magnesia* (z. B. *Meerschaum*) mit *Harz- oder Gummiharzbestandteilen* zusammenschmilzt u. bis zur Härtungstemperatur erhitzt. Die Harzbestandteile erhält man z. B. durch Auflösen von *Kolophonium* in Natronlauge u. Ausfällen der Harz-

bestandteile mit Salzsäure. Aus dem neuen gepulverten Produkt erhält man auch beim Vermischen mit etwas A. oder Terpentinöl einen ungemein stark erhärtenden *Holz- und Metallkitt*.

Kl. 40a. Nr. 183530 vom 4/10. 1905. [18/4. 1907].

Jean Gathy, Mons, Belg., *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kupfer und Blei aus armen und zusammengesetzten Erzen durch Chlorieren und Reduzieren der erhaltenen Chlormetalle mit Wassergas*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man auf eine innige Mischung der bei der Chlorierung der Erze erhaltenen *Chlormetalle* und eines feinpulverigen Brennstoffes Wasserdampf bei Rotglut einwirken läßt. Handelt es sich um die Verarbeitung von *Kupfererzen*, so wird das bei der Chlorierung erhaltene *Kupferchlorid* zunächst zu *Kupferchlorür* reduziert. Das gemäß der Gleichung $2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$ aus der Mischung desselben mit fein pulverisierter Holzkohle nach dem neuen Verf. erhaltene *Kupfer* stellt ein krystallinisches Pulver dar. Die Gewinnung von *Blei* erfolgt nach demselben Verf. gemäß der Gleichung:



Kl. 40b. Nr. 184476 vom 22/11. 1905. [4/5. 1907].

Hannoversche Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Hannover, *Lagermetall mit etwa 83% Zinn und etwa 6,25% chemisch reinem Wolfrämmetall*. Diese neue *Zinn-Wolframlegierung* ist gekennzeichnet durch einen Gehalt von etwa 10,4% *Nickel*, wodurch der Legierung ein hoher Grad von Festigkeit und Zähigkeit erteilt wird, infolgedessen sie als *Lagermetall* für schnell laufende Wellen verwendbar ist. Infolge des hohen Schmelzpunktes findet ein Auslaufen des Lagers bei Heißwerden der Welle nur unter ganz abnormalen Umständen statt, ohne daß sich die Welle festpreßt und sich dadurch abnutzt.

Kl. 40b. Nr. 184717 vom 7/3. 1905. [18/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166893 vom 1/3. 1904; vgl. C. 1906. I. 624.)

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Kupferlegierung nach Maßgabe der Atomgewichte der zu legierenden Metalle*. Die Legierung des Hauptpat. wird nun durch einen erhöhten *Nickelgehalt* verbessert, insbesondere dahin, daß daraus durch unmittelbares Gießen auch feinere Körper, wie *Ventile*, hergestellt werden können. Danach ist ihre Zus. jetzt so, daß auf zwei Atomgewichte Kupfer und Eisen u. ein Atomgewicht Aluminium bis zu drei Atomgewichte Nickel angewandt werden.

Kl. 40a. Nr. 183735 vom 30/10. 1904. [2/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des franz. Pat. vom 30/10. 1903 gewährt worden.)

Société électrometallurgique française, Froges, Isère, *Verfahren zur Herstellung einer sur unmittelbaren weiteren Verarbeitung geeigneten schwefelfreien, silicium- und kohlenstoffarmen Nickelschmelze*. Diese durch einen geringen Gehalt an Silicium und Kohle ausgezeichnete und daher direkt verarbeitbare *Nickelschmelze* wird nun erhalten, indem man in einem elektrischen, nicht carburierenden Ofen, d. h. in einem Weichmetallofen, mit zwei Elektroden in Reihe oder in einem Ofen mit einer einzigen Kohlenelektrode ein Gemisch von Nickelerz, einem oder mehreren geeigneten Zuschlägen, bezw. Flußmitteln, wie Kalk, Ton oder Flußpat, und einer gewissen Menge schwefelfreier Kohle, die klein genug ist, damit die Schlacke noch eisenhaltig bleibt, behandelt, d. h. dergestalt, daß das Nickeloxyd u. nur ein Teil des Eisenoxys reduziert wird, unter welchem Umständen sich die Nickel-

schmelze nicht mit Kohle sättigen kann. Um Verluste an Nickel zu vermeiden, wird das Erz im Schmelzraum sehr hoch um die Elektroden aufgehäuft.

Kl. 40. Nr. 182736 vom 28/12. 1905. [2/4. 1907].

Constantin Jean Tossizza, Paris, *Verfahren zur Elektrolyse von Zinklaugen mit unlöslichen, durch eine poröse Scheidewand von der Kathode getrennten Kohlenanoden und unter Sättigung der Anodenflüssigkeit mit schwefliger Säure*. Um dieses bekannte Verf. auf die Elektrolyse von Zinksalzen, insbesondere *Zinkulfatlösungen* anwendbar zu machen, die B. von freiem Wasserstoff an der Kathode und damit die Reduktion der dort vorhandenen schwefligen S. zu Schwefelwasserstoff, bezw. die B. von den Zinkniederschlag verunreinigendem Zinksulfid zu verhindern, darf die Kathode umgebende Lauge niemals freie S. enthalten. Dies wird nun dadurch erreicht, daß derselben in S. sich auflösende Substanzen, z. B. Kalk (Kalkmilch), Kreide, Zinkoxydhydrat u. a. zugesetzt und darin in schwebendem Zustande erhalten werden. Nebenbei wird auch die B. von *Zinkschwamm* verhindert.

Kl. 40. Nr. 183293 vom 10/5. 1904. [9/4. 1907].

Henry Spencer Blackmore, Mount Vernon, u. Eugene Alexander Byrnes, Washington, V. St. A., *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetalllegierungen oder -amalgamen, besw. Leichtmetallhydraten oder -oxyden*. Das wesentlich des neuen Verf. besteht darin, daß die aus der fl. Metallkathode bestehende, im Bildungsraum befindliche Skale durch das Gewicht des aufgelösten oder geschmolzenen, zu elektrolysierenden Anodensalzes u. erforderlichenfalls eines zwischen der Kathode und dem zu elektrolysierenden Salz gelagerten Diaphragmas oder durch die Erhöhung des Gasdruckes an der Oberfläche des Anodensalzes so weit unter den Spiegel des in einem kommunisierenden Behälter befindlichen Teiles der fl. Metallkathode heruntergedrückt wird, daß die Leichtmetalllegierung selbsttätig an die Oberfläche des fl. Metalles in dem kommunisierenden Behälter steigt. Hierdurch unterscheidet sich das neue Verf. vorteilhaft von dem bekannten, bei welchem die spez. leichtere, durch die Elektrolyse entstandene Legierung oder das Amalgam aus dem Bildungsraum in einen unmittelbar angrenzenden kommunisierenden Behälter mittels eines Flügelrades, also mechanisch und nicht automatisch, befördert wird.

Kl. 40. Nr. 183470 vom 3/6. 1905. [18/4. 1907].

Alfred Stansfield, Montreal u. Leo Bowlby Reynolds, Waterford, Canada, *Verfahren und Ofen zum Verhütten von bleischen Zinkernen, besw. sinkischen Bleiernen durch Reduktion mit Kohle*. Um die beiden Metalle Zink und Blei aus den genannten, (durch Rösten) in die oxydische Form übergeführten Erzen durch einen und denselben Prozeß in metallischer Form und getrennt voneinander zu gewinnen, wird das Gemisch aus oxydischem (besw. geröstetem) Erz und Kohle einem mittels des elektrischen Stromes beheizten (als Widerstand dienenden) Bade aus Schlacke oder anderen geeigneten schmelzbaren Stoffen zugeführt. Dabei sinkt das erschmolzene Blei auf die Sohle der Schmelzkammer und wird durch die darüber befindliche Schlackenschicht an seiner Verflüchtigung gehindert, während das gleichzeitig reduzierte und aus dem Schlackenbade als Rauch entweichende Zink, vom Blei getrennt, in Kondensationskammern gesammelt wird.

Kl. 40. Nr. 184023 vom 24/11. 1904. [19/4. 1907].

Carl Luckow, Cöln, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Silber und Zinn aus Erzen, Erzeugnissen der Metallurgie und Metalltechnik, Nebenprodukten und Abfällen der Industrie etc.* Das wesentliche dieses neuen Verf. ist, daß das

Entsilberungs- und Entsinnungsgut als Anode der Elektrolyse von *Fluorverb.* in wss. Lag., welche mit Silber und Zinn II. Salze bilden, bzw. unter Verwendung der wss. Lag. der genannten Fluorverb. als Elektrolyt der Elektrolyse unterworfen werden. Die Patentschrift zählt eine große Reihe der geeigneten Fluorverb. auf.

Kl. 40. Nr. 184516 vom 1/3. 1905. [2/5. 1907].

Decker manufacturing company, Wilmington, V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, Magnesium und anderen Metallen mit Hilfe von Quecksilberkathoden*. Das wesentliche dieser Erfindung ist ein mit Quecksilberkathoden betriebenes Elektrolysiergefäß, dessen Kathodenraum nach außen hin durch eine oder mehrere übereinander angeordnete, mit Quecksilber gefüllte Mulden abgeschlossen ist, in die von oben her eine Wand, bzw. ein von der darüber liegenden Mulde ausgehender Flansch hinabreicht; dabei sind die Mulden so gestaltet, daß die tiefste Stelle jeder dieser Quecksilbermulden seitlich von dem herabhängenden Flansch nach außen zu liegen kommt.

Kl. 40. Nr. 185912 vom 16/11. 1905. [6/6. 1907].

Marcel Perreux-Lloyd, Le Treport, Frankreich, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen, besonders von Kupfer, aus ihren Erzen, unter Anwendung von Eisensalzen bei der Auslaugung und Leitung der Lauge von der Kathode durch ein Diaphragma zur Anode*. Um bei diesem Verf. die beim Auslaugen verbrauchte Schwefelsäure stetig zu ergänzen, wird das im Elektrolyten enthaltene Ferrisulfat außerhalb der elektrolytischen Behälter und vor der Verwendung des Elektrolyten zur Auslaugung neuer Erze durch *schweflige S.* reduziert, während zur vollständigen Oxydation des Ferrosulfats während der Elektrolyse Luft in den Anodenraum eingeblasen wird.

Kl. 40. Nr. 186182 vom 31/3. 1906. [12/6. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des amerik. Pat. vom 1/4. 1905 gewährt.)

Anson Gardner Betts, Troy, V. St. A., *Verfahren zur Darstellung von reinem Aluminium aus unreinem, metallischem Aluminium oder dessen metallisch leitenden Verbindungen durch schmelzflüssige elektrolytische Raffination*. Um die Anwendung großer, dicht aneinander gerückter u. daher schnell u. mit niedriger Spannung arbeitender Elektrodenoberflächen ohne Gefahr eines Kurzschlusses zu ermöglichen, wird nach diesem Verf. ein geschmolzener, Aluminium abscheidender Elektrolyt von größerer Dichte als reines Aluminium u. geringerer Dichte als das Anodenmaterial verwendet; vorteilhaft benutzt man als Anode eine Legierung des Aluminiummaterials mit schweren Metallen, insbesondere das Reduktionsprod. einer Mischung von Aluminiumerzen (*Bauxit*) mit schweren Metallen oder Metalloxyden.

Kl. 42i. Nr. 184455 vom 31/12. 1905. [11/5. 1907].

G. A. Schultze u. A. Koepsel, Charlottenburg, *Verfahren zur Bestimmung von Temperaturen durch Thermoelemente*. Das Verf. besteht darin, daß nicht nur die EMK. eines Thermoelementes, sondern noch die eines zweiten zu Hilfe genommen wird und aus dem Verhältnis beider, derselben Temperatur ausgesetzten Thermoelemente die Temperatur bestimmt wird.

Kl. 42i. Nr. 184517 vom 13/9. 1906. [2/5. 1907].

Friedrich Senglaub, Elgersburg i. Thür., *Thermometer mit Beleuchtungsrichtung*. In die äußere Glashülle dieses Thermometers ist eine mit einem Reflektor

versehene oder zu einem solchen ausgebildete Glühlampe eingebaut, welche von einer beliebigen Stromquelle gespeist werden kann; dabei kann das eine Ende des Thermometers zu einem zur Stromzuführung dienenden Fassungstüpfel ausgebildet sein.

Kl. 421. Nr. 186021 vom 1/7. 1906. [13/6. 1907].

W. C. Heraeus, Hanau, Elektrisches Widerstandsthermometer aus Platindraht. Bei diesem Thermometer, welches auf der bekannten Verwendung der Widerstandsänderung eines Drahtes mit der Temperatur zur Messung der Wärme beruht, ist der als Widerstand benutzte Platindraht auf eine Quarzglasspindel aufgewickelt u. über den Draht ist ein dünner Quarzglassylinder gezogen, welcher mit der Spindel fest verschmolzen ist. Dieser Thermometer spricht bis 1000° außerordentlich rasch an und gestattet auch bei hohen Temperaturen eine relativ große Genauigkeit zu erreichen.

Kl. 421. Nr. 183222 vom 24/7. 1906. [9/4. 1907].

Werner von Bolton, Charlottenburg, Kochkolben. Der neue Kochkolben ist dadurch gekennzeichnet, daß seine Achse exzentrisch über dem Boden angeordnet ist. Da das Spritzen u. Ausschleudern des Kolbeninhaltes beim Kochen hauptsächlich in der Mitte der Kolbenbodenfläche und von da aus senkrecht nach oben eintritt, so wird bei dem neuen Kochkolben das in dieser Richtung nach oben geschleuderte Material von der schrägen darüber hinweg reichenden Wandfläche aufgefangen, so daß Verluste nicht eintreten.

Kl. 421. Nr. 183828 vom 23/6. 1905. [16/4. 1907].

Karl Deimler, Flints, Engl., Destillationsaufsatz. In diesem Aufsatzgefäß, welches in bekannter Weise die Sperrflüssigkeit aufnimmt und wie üblich zum Zurückhalten von bei der Dest. mit den Dämpfen mitgerissenen Teilchen dienen soll, werden letztere mittels des innerhalb des Aufsatzgefäßes abwärts gebogenen Dampfzuleitungsrohres in die sperrende Kondensflüssigkeit hineingeschleudert; der Spiegel derselben wird durch ein in sie hineinreichendes, in das Zuleitungsrohr mündendes Rohr konstant gehalten, während die Beschickung des Aufsatzgefäßes durch ein gleichzeitig den Druck regelndes, nach außen führendes Rohr von oben erfolgt.

Kl. 421. Nr. 184518 vom 6/9. 1906. [2/5. 1907].

Karl Buschmann, Dresden-Neust., Wägegläschen für Flüssigkeiten mit eingeschlifften hohlen Stopfen. Das wesentliche Merkmal dieses Wägegläschens für Fll. mit eingeschlifften hohlen Stopfen besteht darin, daß außen am Boden des Gläschens oder Fläschchens ein auf- und abwärts gebogenes Glasrohr angeschmolzen ist, während der Hals eine nach innen offene Rinne, der eingeschlifftene, allseitig geschlossene, hohle Glasstopfen in Höhe der Rinne und an der Spitze je eine Durchbohrung besitzt und auf die offene Spitze ein Gummiball gesetzt wird. Das Gläschen eignet sich zum schnellen Abwägen kleiner Mengen zu untersuchender Fll., insbesondere auch stark hygroskopischer.

Kl. 421. Nr. 184805 vom 15/9. 1905. [10/5. 1907].

Ströhlein & Co., Düsseldorf, Vorrichtung zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Gasgemischen. Bei dieser an sich bekannten Vorrichtung zur Best. des Kohlensäuregehaltes eines Gasgemisches, bei dessen Benutzung bekanntlich die Fl. des Absorptionsgefäßes durch das nicht absorbierte Gasquantum in eine Meßpipette verdrängt wird, sind Ventile in die Gasleitung vor dem Meß- und dem Absorptionsgefäß eingeschaltet, so daß ein Eindringen der Sperr-, bzw. Absorptionsflüssigkeit

in die Gasleitung verhindert wird. Hierdurch wird eine Berührung des Gases mit Absorptionsflüssigkeit, bevor dasselbe in den Absorptionsraum gelangt, sowie eine Vermischung an Sperr- und Absorptionsflüssigkeit, auch ohne daß der Untersuchende den Gang der Fl. genau beobachtet, vermieden.

Kl. 421. Nr. 185772 vom 15/11. 1905. [8/6. 1907].

Max Arndt, Aachen, Vorrichtung zur angenäherten Bestimmung einer Gasart in einem Gasgemisch. Die Gasunters. mittels dieser Vorrichtung beruht auf dem bekannten Verf., wonach man einen Tropfen einer reagierenden Fl. (z. B. Kalk- oder Barytwasser) auf eine dem zu untersuchenden Gasgemisch angesetzte, z. B. mit Phenolphthalein präparierte Indicationsfläche fallen läßt, wobei sie auf letzterer einen Fleck bestimmter (z. B. rotvioletter) Färbung bildet, die je nach der Beschaffenheit des Gases mehr oder minder schnell verschwindet, so daß die darauf entfallende Zeitdauer als Maßstab für die Gasanalyse dient. Die neue Vorrichtung besweckt nun, das Auftragen des Reagenses auf die Indicationsfläche stets an anderer Stelle der Anzeigefläche, und zwar ganz gleichmäßig, bezw. in gleichen Abständen mittels eines Uhrwerkes oder dergl. automatisch zu bewirken. Die dazu erforderliche Bewegung des Reagengefäßes, bezw. der Anzeigefläche oder beider Teile zugleich kann dabei auch durch ein abwechselnd gefülltes und entleertes Wassergefäß bewirkt werden. Außerdem zeigt die Vorrichtung noch eine Reihe Sondervorrichtungen zum sicheren Arbeiten etc.

Kl. 421. Nr. 186318 vom 16/10. 1906. [18/6. 1907].

Fritz Wellié, Haspe i. W., Vorrichtung zum Festbinden einer eingeschlifenen Pipette auf der Flasche. An dem oberen Teil der festzubindenden eingeschlifenen Pipette sind Vorsprünge, bezw. Ohren angebracht, über welche der zum Festbinden der Pipette am Flaschenhalse dienende Bindfaden gezogen wird, und welche ihm festen Halt geben.

Kl. 48a. Nr. 183972 vom 3/2. 1905. [16/4. 1907].

Alexander Classen, Aachen, Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen auf galvanischem Wege unter Verwendung eines Zusatzes von organischen Substanzen zum elektrolytischen Bade. An Stelle der bisher zu diesem Zweck verwendeten organischen Substanzen sollen nun *Lagg* von Glykosiden oder Phloroglykosiden, Phlorogluciden oder dergl. oder von stickstoffhaltigen Glykosiden oder deren Abkömmlingen oder anstatt dieser Substanzen *Extrakte von Pflanzen, Wurzeln oder Rinden*, z. B. *Althaea*, *Panama-Süßholz-extrakt* etc., welche die genannten Substanzen oder eine derselben enthalten, benutzt werden.

Kl. 48a. Nr. 185780 vom 8/6. 1906. [30/5. 1907].

Hille & Müller, Porschdorf bei Schandau i. S., Verfahren zum galvanischen Überziehen von Metallen mit Nickel-Kupferlegierungen. Das billige galvanische Überzugsverfahren wird nun auch zur Erzielung genannter *Nickel-Kupferüberzüge* dadurch geeignet gemacht, daß die beiden Metalle einzeln in der dem Legierungsverhältnis entsprechenden Dicke übereinander niedergeschlagen werden, worauf der überzogene Gegenstand bis zur Dunkelrotglut erhitzt wird. Dabei findet eine vollständige Legierung der Metalle des Überzuges statt und man erhält einen homogenen Überzug der Legierung aus den aufgetragenen Metallen im Verhältnis der aufgetragenen Einzelmengen.

Kl. 48b. Nr. 186189 vom 28/5. 1905. [11/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 134594 vom 1/8. 1901; vgl. C. 1902. II. 836.)

The sherardizing syndicate limited, Willenden, Engl., *Verfahren zum Niederschlagen von Antimon auf Eisen oder anderen Metallen*. Nach dieser Ausführungsform des Verf. des Hauptpat. wird das mit dem Übersug zu versiehende Metall oder der Metallgegenstand in fein verteiltes, teilweise oxydiertes Antimon mit oder ohne Beimengung geringer Mengen von Kohle eingebettet oder mit diesem bedeckt und zweckmäßig in einem geschlossenen Behälter der Einw. von Hitze ausgesetzt.

Kl. 48a. Nr. 184411 vom 8/11. 1905. [29/4. 1907].

Eugen Albert, München, *Verfahren zum Ätzen von Metall*. Um die übliche, den Ätztvorgang bekanntlich unterstützende Bewegung der das zu ätzende Metall vollkommen bedeckenden Ätztflüssigkeit zu erzielen, wird dieselbe nun durch Hin- und Herbewegen einer Anzahl in sie eintauchender, eigenartig gestalteter Körper in „allseitiges Brodeln“ gebracht.

Kl. 53c. Nr. 183233 vom 15/9. 1905. [3/4. 1907].

Otto Ahrens, Hamburg, *Verfahren zum Konservieren von rohem Fleisch*. Das oberflächlich mit *Sals* eingeriebene rohe Fleisch wird in einem Raum, aus welchem die Luft durch vorteilhaft angewärmte *Kohlensäure* verdrängt wird, gebracht. Auf der Oberfläche des Fleisches entsteht eine konz. Fleischsaftsalslösung, welche alle Bakterien abtötet u. bei ihrem Abfließen auch alle Unreinigkeiten mechanisch mitnimmt. Da die *Kohlensäure* einen weiteren Zutritt von Bakterien aus der Luft zu dem Fleisch verhindert, so ist die Konservierung desselben nunmehr für unbegrenzte Zeit gesichert.

Kl. 53c. Nr. 183974 vom 28/1. 1905. [19/4. 1907].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität des britischen Pat. vom 27/1. 1904 gewährt worden.)

James Robinson Hatmaker, Paris, *Verfahren zur Herstellung emulgierbarer Trockenmilch*. Eine emulgierbare, mit W. eine der natürlichen Milch annähernd gleiche Emulsion liefernde *Trockenmilch* wird nun aus fl. Milch erhalten, indem man die *Acidität* der Milch vor dem Eindampfen herabsetzt und zwar auf rund 3° einer in der Beschreibung näher angegebenen Skala.

Kl. 53c. Nr. 184482 vom 12/11. 1905. [4/5. 1907].

Samuel Felix, Dresden-N., *Verfahren zur Herstellung eines Malsmilchpräparats*. Zur Herst. dieses *Malsmilchpräparats* vermaischt man Mals mit Milch bei Temperaturen von 35—75° nach dem *Infusionsmaischverfahren*, so daß die Enzyme des Malses bei den günstigsten Temperaturen zur Wirksamkeit kommen, alsdann filtriert man die Maische von den unl. Bestandteilen ab und führt die so erhaltene Würze im Vakuum bei möglichst niedrigen Temperaturen in trockenen Zustand über.

Kl. 53c. Nr. 184639 vom 11/12. 1903. [4/6. 1907].

Alexander Siebler, Leipzig, *Verfahren zur Trennung des Fettes vom Eiweiß bei der Bestimmung des Fettgehaltes von Milch und anderen eiweiß- und fetthaltigen Produkten*. Bei der bekannten volumetrischen Fettbestimmung der Milch muß bekanntlich das Fett vor der Behandlung mit dem Fettlösungsmittel freigelegt, bzw. von der *Caseinhülle* befreit werden. Dies wird nun mittels *Legg. dreibasischer, orthophosphorsaurer Salze*, welche den Fettlösungsmitteln zugesetzt werden, bewirkt. Diese Salze bewirken eine derartige Aufquellung des Caseins, daß es sich in W. klar

löst; gleichzeitig wird das leimartige *Laktalbumin* als fettfreie Verb. ausgefällt, wodurch die Lsg. dünnflüssiger wird, infolge dessen das Fett leicht aufsteigt und sich am Flüssigkeitspiegel sammelt.

Kl. 53a. Nr. 184822 vom 13/2. 1906. [15/6. 1907].

Alexander Sichter, Leipzig, *Volumetrisches Verfahren zur Fettbestimmung von Rahm*. Dieses volumetrische Verfahren zur *Fettbestimmung* von *Rahm* besteht darin, daß der Rahm in unverändertem Zustande in ein Meßrohr gefüllt, durch Zentrifugieren luftfrei gemacht u. im oberen Teil des Meßrohrs zusammengedrängt wird, worauf nach irgend einem bekannten Fettabscheidungsverfahren das Fett vom Nichtfett getrennt wird.

Kl. 53r. Nr. 182747 vom 4/1. 1905. [26/3. 1907].

Riquet & Co., Aktiengesellschaft, Gautsch-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade*. Zur Herst. von *eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade* werden die Kerne der völlig gerösteten Kakaobohnen mit einer Mischung von Wasser u. trockenem Eiweiß durchgearbeitet, längere Zeit stehen gelassen und nach eventueller, teilweiser Abdampfung des W. nun in der in der Schokoladenfabrikation üblichen Weise in Kollergängen oder dergleiche mit den üblichen Zusätzen weiter verarbeitet.

Kl. 53r. Nr. 182748 vom 4/5. 1906. [26/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182747 vom 4/1. 1905; vgl. vorstehend.)

Riquet u. Co. Aktiengesellschaft, Gautsch-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade*. Das Verf. des Hauptpat. wird nur dahin abgeändert, daß statt des Wassers zum Anrühren des trockenen Eiweißes wäßrige *Zuckerlösung* benutzt wird.

Auch kann der Zusatz des Eiweiß zu irgend einem Zeitpunkt der Verarbeitung von *Kakaomasse* und *Zuckerlösung* und insbesondere auch in der Weise erfolgen, daß zunächst *Zuckerlösung*, Eiweiß und Zucker gemischt werden und dann dieser Mischung *Kakaomasse*, eventuell unter Zusatz von *Kakaoöl*, hinzugefügt wird.

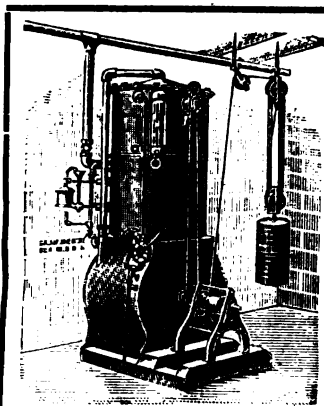
Kl. 53a. Nr. 183689 vom 8/5. 1906. [13/4. 1907].

Alexander Bernstein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Margarine*. Um eine der Butter ähnliche *Margarine* mittels der bekannten Verwendung von *Eigelb* oder anderen *lecithinhaltigen Eiweißkörpern* zu erhalten, werden diese nun vor ihrer Zugabe mit einer freien *Kohlensäure* enthaltenden Fl., z. B. mit einer frischen Mischung aus *Alkalicarbonat* (vorteilhaft *Alkalibicarbonat*) und S. (vorteilhaft *Phosphorsäure*) verrührt.

Kl. 53i. Nr. 184300 vom 28/6. 1906. [23/4. 1907].

Fr. Todtenhaupt, Dessau, *Verfahren zur Gewinnung von Casein und Milchsucker aus der Milch*. Das wesentliche dieses neuen Verf., welches namentlich zur Verarbeitung von *Magermilch* auf *Casein* und *Milchsucker* dient u. in der üblichen Abscheidung des ersteren durch S. und Eindampfen der zurückbleibenden *Molke* zur *Milchsuckerkrystallisation* besteht, ist die Verwendung der *schwefligen S.* als *Kaseinausfällungsmittel*. Hierdurch wird das *Casein* in krümeligem u. daher leicht auswaschbarem Zustande und von rein weißer Farbe gewonnen, während eine Isvertierung des *Milchsuckers*, welche bei fast allen bisherigen *Kaseinabscheidungs-*mitteln eintrat, vollständig vermieden wird; letzterer wird vielmehr in bisher unerreicht reinem und weißem Zustande erhalten.

Schluss der Redaktion: den 2. September 1907.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.
Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Ge-
biete der Chemie.

Gut assortiertes [189]
Lager für Laboratoriumsbedarf.
Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische
Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalori-
meter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art.
Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.
Pressen. Mühlen. Vakuumapparate.
Zentrifugen.
Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.
Viele andere Neuheiten!

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels **Untersuchungen über Schiessbaumwolle.**

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London
in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,
Chemiker am Militärversuchsamt.

Zweite Abteilung:

Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav.

==== **Preis 4 Mark.** =====

Früher erschien von demselben Werke:

Erste Abteilung:

**Über die Fabrikation und die Zusammensetzung
der Schießbaumwolle.**

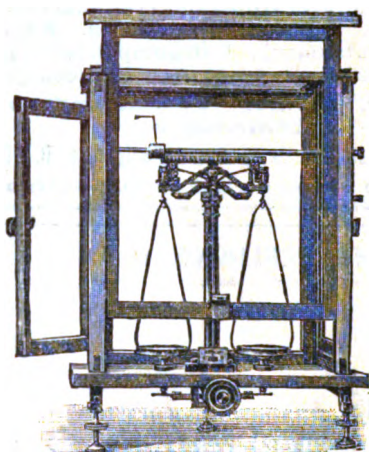
64 Seiten groß Oktav.

==== **Preis 2 Mark.** =====

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft. Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglich zu machen.

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente
vorm. F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion. Man
verlange ausdrücklich Original - Sartorius-
Wagen, da Nachahmungen in den Handel
gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien
Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen
prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel.
Diplome d'honneur und Preis 500 Fr.
für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen
gratis und franko. [155]

— Vertreter in allen Ländern. —

Königliche Technische Hochschule Danzig.

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1907/08 finden v. 20. Sept. bis 23. Okt.
statt. Beginn d. Vorlesungen Ende Okt. 1907. Das Progr. wird v. Geschäftsimmer gegen
Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg. versandt. Der Rektor.

Meyer Cohn, Hannover 15.

Abteilung: Chemische Produkte.

**Sämtliche Rohmaterialien für die chemische
und chemisch-technische Industrie.**

Vorteilhafte Verwertung sämtlicher Rückstände und Nebenprodukte in fester
und flüssiger Form. [162]

Bestgelegenes

Fabrikgrundstück

auf Wilhelmsburg mit guten Gebäuden,
Dampfkessel, Wasser- und Eisenbahnan-
schluß, sowie mit Konzession zur lohnenden
Herstellung eines chemischen Produkts
preiswert zu verkaufen. Offerten unter
H. 1709 an Emil Poeck, Annoncen-Exped.,
Hamburg 11. [210]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, B., Geschichtliche Entwick-
lung unserer Kenntniss der Ptolmale
und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8.

Preis M. 0,60.

Dr. G. P. Drossbach & Co.,

Chemische Fabrik,
Freiberg i. Sa.

Chemikalien
für Beleuchtung, Photographie,
wissenschaftliche u. technische
Zwecke. [148]

Braunstein bis 95', Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Kör-
nung und Mahlung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineral-
mahlwerke.
Arnstadt i. Th. [149]

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Göttingen. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Lambrecht (Pfalz). — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. J. MEISENHIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommisions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

78. Jahrgang (5. Folge. II. Jahrgang) 1907. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Guye (Ph. A.), Einheit der Oberflächenspannung 1045.
Thomson (J. J.), Elektrisierung durch Erhitzen von Salzen 1045.
Arndt (K.), Geschmolzene Salze 1045.
Carse (G. A.) u. Laby (T. H.), Beweglichkeit und Volumen organ. Ionen in wss. Lsgg. 1046.
Voigt (W.) und Kinoshita (S.), Magnetisierungszahlen, insbesondere für Krystalle 1046.
Rudge (W. A. D.), Spezif. Wärme v. Gasen bei konstantem Vol. u. hohem Druck 1046.
Thomson (J. J.), Sekundäre Röntgenstrahlung 1047.
Campbell (N. R.) und Wood (A.), Radioaktivität der Alkalimetalle 1047.
Campbell (N. R.), β -Strahlen von K 1047.
Chabrié (C.), Hohe Temperaturen für Laboratoriumsunterss. 1048.
Dietz (W.), Umkehrbare Fermentreaktion im heterogenen System. Esterbildung und -verseifung 1048.

Anorganische Chemie.

Barlow (W.) u. Pope (W. J.), Krystallform und chem. Konstitution einfacher organ. Substanzen 1050.
Mc Crea (R. H.) und Wilson (A.), Entzündungspunkt von S 1050.
Pictet (A.) u. Karl (G.), Gemischtes Anhydrid der Schwefel- u. Salpetersäure 1050.
Lebeau (P.), Selenhexafluorid 1051.
Manville (O.), Änderung der Verbindungstemperatur von O und amorphem C 1051.
Getman (F. H.), Viscosität einiger Salzlsgg. 1051.
Jaeger (F. M.), Pseudohexagonale Symmetrie des RbNO_3 1052.
Slade (R. E.), Reduzierbarkeit der Magnesia durch Kohle 1052.
Binet du Jassonneix (A.), Eisenboride Fe_2B und FeB_2 1052. — Verbb. des Ni und Co mit B 1052.
Bourion (F.), Wasserfreie Metallbromide aus den Oxyden 1053.
Barker (Th. V.), Perchlorate u. Permanganate der Alkalien und des NH_4 -Radikals 1053.

Hofmann (K. A.) u. Burger (O.), Kobaltnitrite 1053.
 Bacon (R. F.), Katalyse mit Uransalzen im Sonnenlicht 1054.
 Rosenthaler (L.), Adsorbierende Wirkung des Bleisulfids 1054.
 Pleissner (M.), Löslichkeit einiger Pb-Verbb. in W. 1055.
 Giles (W. B.), Niob, Tantal und Titan 1056.
 Lebeau (P.) und Novitzky (A.), Platin-silicid 1056.
 Vigouroux (E.), Nickel - Zinn - Legierungen 1057.

Organische Chemie.

Faworski (A.), Tolstopjatow (W.), Fritzmann (E.), Skokownin (N.), Shinewski und Kutscherow (L.), Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen d. Bromide $C_nH_{n+1}Br$ und $C_nH_{2n}Br$, 1057.
 Henry (L.), Strukturelle Beständigkeit des Äthylendioxyds 1059.
 Saisew (A.), Einw. von Jodsinkallyl auf Anhydride einbasischer SS. 1059.
 Dionneau (E.), Unsymmetrische Derivate des Hexandiol-1-6; Heptamethylenglykol 1059.
 Gault (H.), Aminoalkohole mit prim. Alkoholgruppe 1060.
 Blaise (E. E.), Konstitution der Organomagnesiumderivate 1060.
 Reitter (H.) u. Hess (E.), Aliphat. Orthoketonäther und Orthokurester 1060.
 Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Hydrierung aliphat. Isocyanide 1061.
 Vanzetti (B. L.), Elektrolyt. Zers. von Korksäure 1061.
 Favrel (G.), Einw. der Diazochloride auf die γ -Chloracetessigester 1061.
 Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Hydrierung der substituierten Carbimide 1062.
 Demierre (H.) u. Duboux (M.), Rk. zwischen $Be(CNS)_2$ und Bromessigsäure 1062.
 Tschugajew (L.), Ringbildung bei Komplexverbb. 1062.
 Woog (P.), Oxydation des Toluols durch Katalyse 1063.
 Pickard (R. H.) und Kenyon (J.), Rk. zwischen Organomagnesiumhalogeniden und Nitroverbb. 1063.
 Ciusa (R.), Aromatische Nitroderivate 1063.
 Richard (A.), Einw. der Halogenderiv. der Ketone auf aromat. Amine 1064.
 Cohen (J. B.) u. Cross (W. E.), Bromierung von Acylaminoverbb. 1064.
 Whiteley (M. A.), 1,3-Diphenylbarbitursäure und Deriv. 1065.
 Chattaway (F. D.), Oxydation von Hydrazinen durch O 1067.
 Sasaki (T.), Benzoylpolypeptid des Asparagins 1067.
 Sudborough (J. J.) und Williams (G.), Anlagerung von Brom an α - und β -Chlor- und Bromzinttsäuren 1068.
 Sudborough (J. J.) und Thomas (J.), Addition von Br an unges. Verbb. 1068.

Wahl (A.) u. Meyer (A.), Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester 1068.
 Barbier (Ph.) u. Grignard (V.), Menthaldicarbonsäure-1,8; diätylisches Keton 1069.
 Searle (G. F. C.), Best. der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk 1069.
 Marckwald (W.) u. Kerezag (L.) Ditolhexachlorid 1069.
 Fosse (R.), Triphenylcarbinol. Einw. d. Malon- und Cymessigsäure 1070.
 Moir (J.), Derivate des Diphenols 1070.
 Kaufler (F.), Räumliche Auffassung mehrkerniger Verbb. 1071.
 Kaufler (F.) u. Borel (H.), Ringschlüsse bei Derivaten des Diphenyls, Diphenylmethans und Diphenyläthans 1072.
 Kaufler (F.) u. Thien (O.), 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure 1072.
 Kaufler (F.) u. Karrer (U.), 2,7-Derivate des Naphthalins 1073.
 Kaufler (F.) u. Bräuer (E.), Periderivate des Naphthalins 1074.
 Morgan (G. T.) u. Wootton (W. O.), Gefärbte Diazosalze von Benzoyl-1,4-naphthylendiamin 1075.
 Hewitt (J. Th.) u. Mitchell (H. V.), Farbe und Konstitution von Azokörpern 1076.
 Bourquelot (E.) und Hérissay (H.), Isomeren unter den HCN liefernden Glucosiden 1078.
 Jean (F.) und Frabot (C.), Einw. des Methanals auf Gerbstoffe 1078.
 Willstätter (R.) u. Mieg (W.), Gelbe Begleiter des Chlorophylls 1079.
 Brandel (J. W.), Pflanzenfarbstoffe 1081.
 Hesse (O.), Flechten 1082.
 Voerman (G. L.), Monocarbonsäuren des Thiophens 1083.
 Knoop (F.), Abbau und Konstitution der Histidine 1084.
 Perkin jun. (W. H.) und Robinson (E.), Derivate des γ -Pyranols 1085.
 Fourneau (E.), Synthetische Ephedrine 1086.
 Wheeler (H. L.) und Johnson (T. B.), Farbprobe für Uracil und Cytosin 1087.
 Finger (H.) u. Zeh (W.), Einw. v. Iminäthern auf Aminoester 1088.
 Finger (H.), Darst. von Chinazolininderivaten 1089.
 Nürnberg (A.), Jodothylin 1089.

Physiologische Chemie.

Seurti (F.) und Caldieri (S.), Biologischer Kreislauf der Mineralstoffe in dem Seealg 1089.
 Hérissay (H.) u. Lefebvre (Ch.), Ggw. v. Raffinose in *Taxus baccata* L. 1089.
 Smith (H. G.), Eucalypten 1089.
 Soave (M.), Stickstoff des Zeins 1091. — Biochemische Funktion des Zeins 1091.
 Marchetti (G. E.), *Viola odorata* L. 1091.
 Charabot (E.) u. Laloue (G.), Wanderung der Richestoffe 1091.
 Dony (O.) und Van Duuren (J.), Untere der Oxydasen in tierischen Geweben 1091.

Hildebrandt (H.), Biologisches Verhalten von Phenylalkylaminen und Phenylalkylammoniumbasen 1093.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kühl (H.), Alkohol. Gärung durch Hefe 1094.
Spica (M.), Reduktion der in Mosten enthaltenen Nitate 1094.

Fuhrmann (F.), Bakterien des Flaschenbieres 1094.

Omelianski (W.), Nitrifikationsmikroben 1094.

Wächter (W.), Wirkung einiger Gifte auf *Aspergillus niger* 1095.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rosengren, Säuern des Rahms bei niedriger Temperatur 1095.

Grosse-Bohle (H.), Hygienische Überwachung des Verkehrs mit Milch 1095.

Bömer (A.), Schemm (A.) u. Heimsoth (G.), Gehalt des Rinde- und Hammeltalgcs an Tristearin 1096.

Arnold (W.), Chemie der Speisefette 1099.

Boulez (V.), Ranzigkeit der Fettkörper 1100.

Krug (O.), Beschaffenheit des Weinextraktes zur Beurteilung des Weines 1100.

Girard (Ch.), Dest. des Weines im Vakuum 1101.

Martinand (V.), Ursprung der Farbstoffniederschläge in den Rotweinen 1101.

Mestrezat (W.), Äpfelsäure in Mosten und Weinen 1101.

Beythien (A.), Anforderungen an alkoholfreie Getränke 1102.

Albahary (J. M.), Analyse der Frucht der Tomate 1102.

Mineralogische und geologische Chemie.

Kip (H. Z.), Härtebest. für Mineralien 1103.

Burton (C. V.), Künstliche Diamanten 1103.

Voigt (W.), Best. der Elastizitätskonstanten von Aragonit 1103.

Weidmann (S.), Irvingit 1104.

Guild (F. N.), Molybdänocker 1104.

Johnston-Lavis (H. J.), Vesuvmineral 1104.

Crook (T.) u. Jones (B. M.), Geikielit und Magnesiumeisentitanate 1104.

Aloisi (P.), Albit im Nummulitenkalk 1105.

Evans (J. W.), Identität des Amiants mit Chrysotil 1105.

Sjögren (Hj.), Thalenit 1105. — Barysit 1106.

Wuestner (H.), Pisolithischer Baryt 1106.

Rosiwal (A.), Kontaktmineralien 1106.

Manasse (E.), Mineralogie von Toscana 1106.

Trechmann (C. O.), Skleroklas 1107.

Toborffy (Z.), Epidot 1107.

Loczka (J.), Analyse eines Manganspinells 1108.

Henglein (M.), Eisenspat 1108.

Hanks (H. G.), Aragoit 1108.

Macnair (P.), Pseudogaylussit 1108.

Harrington (B. J.), Zus. canadischer Mineralien 1108.

Mingaye (J. C. H.), White (H. P.) u. Greig (W. A.), Tephroit; Pyromorphit 1109.

Böggild (O. B.), Mineralogia Groenlandica 1109.

Benedicks (C.), Yttriumhaltiger Mangangranat 1109. — Umwandlung des Feldspats in Sericit 1110.

Day (A. L.), Allen (E. T.), Shepherd (E. S.), White (W. P.) u. Wright (F. E.), Kalkkieselreihe der Minerale 1110.

Gerhart (H.), Melaphyr 1110.

Pirsson (L. V.) u. Washington (H. S.), Geologie von New-Hampshire 1110.

Coleman (A. P.), Magmatische Ausscheidung von sulfidischen Erzen 1110.

Ahlburg (J.), Nutsbare Mineralien Spaniens und Portugals 1111.

Harger (H. S.), Diamantführende Trichter und Spalten von Südafrika 1111.

Barlow (A. E.), Nickel- und Kupfererzlagertstätten von Sudbury 1111.

Mallet (F. B.), Amblygonit 1111.

David (T. W. E.), Taylor (T. G.), Woolnough (W. G.) u. Foxall (H. G.), Pseudomorphe Glendonit 1111.

Lawson (A. C.), Plumasit, ein Oligoklaskorundgestein 1112.

Marcusson (J.), Opt. Aktivität des Erdöls 1112.

von dem Borne (G.), Abhängigkeit der Radioaktivität der Bodenluft von geologischen Faktoren 1112.

Analytische Chemie.

de Voldere (G.), Verbesserungen des Hempelischen Apparates für Gasanalyse 1113.

Thiel (A.) u. Windelschmidt (A.) Zus. der Bäder für Elektroanalysen 1114.

Valeton (J. J. P.), Nachw. von Pentathionsäure in wss. Lsg. 1114.

Ronchère (A.), Best. des NH_3 1115.

Sjollema (B.) u. vant'Kruys (M. J.), Best. kleiner As-Mengen 1115.

Popp (G.), Wegner u. Stadlin, Arsengehalt der Frankfurter Friedhofserde 1115.

Scurti (F.) u. Gasparini (O.), Zerstörung der organ. Substanz durch elektrolytische Oxydation 1116.

Carles (P.), Best. der Gesamtweinsäure der Weinsteine und Weinhefen 1116.

Bougault (J.), Arrhenal und Atoxyl: Rkk. u. Best. 1116.

Thiéry, Rkk. der beiden α - und β -Naphtholcampher mit Piperonaldehyd 1117.

Waentig (P.), Peroxydasenrkk. der Kuhmilch zum Nachw. stattgehabter Erhitzung 1118. — Veränderungen der Kuhmilch beim Erhitzen 1119.

Popp (G.), Biologisches Eiweißdifferenzierungsverfahren bei Wurstunters. 1119.

Montanari (C.), Best. des Fettes in Futtermitteln mittels CCl_4 1120.

Jean (F.), Butteranalyse 1120.

Polenske (E.), Nachw. tierischer Fette in Gemischen mit anderen 1120.

Cohn (R.), Aussalzung der Cocosfettsäuren, ein Mittel zum Nachw. von Cocosfett 1122.
 Jean (F.) und Frabot (C.), Farbstoffe der Rotweine 1123.
 Fresenius (Th. W.), Essig und Essigessenz 1123.
 Teichert (K.), Safran für milchwirtschaftl. Zwecke 1123.
 Abensour (J.), Nachw. des Chinins 1124.
 Mc Gill (A.), Unters. von Terpentinöl 1124.
 Holde (D.) u. Eickmann (R.), Verharzte Prodd. in Mineralölen 1124.
 Popp (G.), Nachw. fl. Brennmittel bei Brandstiftungen 1125.

Technische Chemie.

Ries, Münchener Kammeröfen 1125.
 Bunte (H.), Münchener Kammeröfen 1126.
 Bueb (J.), Vertikalöfen oder Kammeröfen? 1126.
 Lührig (H.), Breslauer Grundwasserverschlechterung 1126.
 Schoop (M. U.), Autogene Schweißung von Al 1127.
 Lewkowitsch (J.), Clapham (H. E.) und de Greiff (B.), Konstitution der Seife 1128.
 Zimmermann (A.), Gewinnung d. Kautschuks von Manihot Glaziovii 1128.
 Ditmar (R.), Vulkanisationsgeschwindigkeit etc. verschiedener Kautschuksorten bei verschiedenem Atmosphärendruck 1128.
 Richmond (G. F.), Philippinische Fasern u. Faserstoffe für die Papierfabrikation 1128.
 Bartsch (C.), Chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere 1129.
 Fahrion (W.), Lederbildung 1129.

Patente.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Festes Zinkhydrosulfid 1129*.
 Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft 1130*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Geruchlose, geschmacklose u. haltbare Brompräparate 1130*. — Monojodfettsäuren 1131*. — Beizenfärbende o-Oxy-monoazofarbstoffe 1132*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Schwerlös. Zinkformaldehydsulfoxylat 1130*. — Aminosäurealkalminerter 1131*. — Glänzende Fäden aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak 1134*. — Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen mit Hilfe des elektr. Stromes 1138*.
 Nya Akkumulator-Aktiebolaget Jungner, Eisen-, Nickel- und Kobaltelektroden für elektrische Sammler 1132*.

Dohrmann (F.), Verbind. verzinkter Eisenteile 1132*.
 Bölling (F.), Elektrische Widerstandskörper aus amorphem oder krystallin. Siliciumcarbid, Borcarbid oder Si 1132*. — Körper aus Si oder Borcarbid 1136*. 1137*.
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Alizarin 1133*. — Farbstoffe der Anthracenreihe 1133*. — Azinderivate der Anthracenreihe 1133*. 1134*.
 Schmalz (F.), Ölprüfvorrichtung 1134*.
 Homogenisiermaschinen Schröder, Berberich & Co., Kunstbutter u. dgl. 1134*.
 Volz (O.), Konzentrierte Fruchtsäfte, bzw. Fruchtextrakte 1135*.
 Kühn (R. L.), Marmelade 1135*.
 Eichmann (R.), Sulficellulose aus Holz 1135*.
 Neue photographische Gesellschaft, Umwandeln v. nicht katalysierenden Platinbildern in zur Katatype verwendbare Originale 1135*.
 Evers (R.), Sprengöl 1135*.
 Castropser Sicherheitssprengstoff-Akt.-Ges., Chlorat- und Perchloratsprengstoffe 1136*.
 Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Nitroglycerinsprengstoffe 1136*.
 Sprengstoffwerke Glückauf, Sicherheitssprengstoff 1136*.
 Bichel (Ch. E.), Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper 1136*.
 Stöffler (E.), Kalksilicathaltiger Mörtel oder Preßmassen für Kalksandsteine 1137*.
 Isolatoren-Fabrik „Pulvolit“, Kunststeine 1137*.
 Colloseus (H.), Zement aus Hochofenschlacke 1137*.
 Heydemann (R.), Kalklöschchen mittels abgekühlten Wasserdampfes 1138*.
 Thom (Th. M.), Künstlicher Marmor und künstliche Steine 1138*.
 Vakuum-Preßgut-Gesellschaft, Ba- und Isolierstoffe aus einem Gemenge von Asbest und einer Lag. von Harz oder dgl. 1138*.
 Köln-Müsener Bergwerks-Akt.-Verein, Mauersteine, Röhren, Briquets etc. aus Schlacken 1138*.
 American water purifying company, App. zum Destillieren von W. 1139*.
 Dehne (A. L. G.), Schwimmendes Wasserreinigungsmittel aus kohlensaurem Baryt 1139*.
 Stutzer (R.), Reinigung von heißgemachten Zuckerrohsaft 1139*.

Bibliographie 1139.

Namenregister.

- Abensour, J. 1124.
Ahlburg, J. 1111.
Albahary, J. M. 1102.
Allen, E. T. 1110.
Aloisi, P. 1105.
American water purifying company 1139.
Arndt, K. 1045.
Arnold, W. 1099.
Bacon, R. F. 1054.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 1133. 1134.
Barbier, Ph. 1069.
Barker, Th. V. 1053.
Barlow, A. E. 1111.
Barlow, W. 1050.
Bartsch, C. 1129.
Benedicks, C. 1109. 1110.
Beythien, A. 1102.
Bichel, Ch. E. 1136.
Binet du Jassonneix, A. 1052.
Blaise, E. E. 1060.
Böggild, O. B. 1109.
Bölling, F. 1132. 1136. 1137.
Bömer, A. 1096.
Borel, H. 1072.
von dem Borne, G. 1112.
Bougault, J. 1116.
Boulux, V. 1101.
Bourlon, F. 1053.
Bourquelot, E. 1078.
Bräuer, E. 1074.
Brandel, J. W. 1081.
Bueb, J. 1126.
Bunte, H. 1126.
Burger, O. 1053.
Burton, C. V. 1103.
Caldieri, S. 1089.
Campbell, N. R. 1047.
Carles, P. 1116.
Carse, G. A. 1046.
Castroper Sicherheits-sprengstoff-Akt.-Ges. 1136.
Chabré, C. 1048.
Charabot, E. 1091.
Chattaway, F. D. 1067.
Chem. Fabrik, Grünau Landahoff & Meyer 1129.
Ciassa, R. 1063.
Clapham, H. E. 1128.
Cöln - Müsener Bergwerks-Akt.-Verein 1138.
Cohen, J. B. 1064.
Cohn, R. 1122.
Coleman, A. P. 1110.
Colloseus, H. 1137.
Crook, T. 1104.
Cross, W. E. 1064.
David, T. W. E. 1111.
Day, A. L. 1110.
Dehne, A. L. G. 1139.
Demierre, H. 1062.
Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges. 1136.
Diets, W. 1048.
Dionneau, R. 1059.
Ditmar, R. 1128.
Dohrmann, F. 1132.
Dony, O. 1091.
Duboux, M. 1062.
Eichmann, R. 1135.
Eickmann, R. 1124.
Evans, J. W. 1105.
Evers, R. 1135.
Fahrion, W. 1129.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1130. 1131. 1132.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 1130. 1131. 1134. 1138.
Favrel, F. 1061.
Faworski, A. 1057.
Finger, H. 1088. 1089.
Fosse, R. 1070.
Fournau, E. 1086.
Foxall, H. G. 1111.
Frabot, C. 1078. 1123.
Fresenius, Th. W. 1123.
Fritzmann, E. 1058.
Fuhrmann, F. 1094.
Gasparini, O. 1116.
Gault, H. 1060.
Gerhart, H. 1110.
Getman, F. H. 1051.
Giles, W. B. 1056.
Girard, Ch. 1100.
de Greiff, B. 1128.
Greig, W. A. 1109.
Grignard, V. 1069.
Grosse-Bohle, H. 1095.
Guild, F. N. 1104.
Guye, Ph. A. 1045.
Hanks, H. G. 1108.
Harger, H. S. 1111.
Harrington, B. J. 1108.
Heimsoth, G. 1096.
Henglein, M. 1108.
Henry, L. 1059.
Hérissey, H. 1078. 1089.
Hess, E. 1060.
Hesse, O. 1082.
Hewitt, J. Th. 1076.
Heydemann, R. 1138.
Hildebrandt, H. 1093.
Hofmann, K. A. 1053.
Holde, D. 1124.
Homogenisiermaschinen Schröder, Berberich & Co. 1134.
Isolatoren - Fabrik „Pulvolit“ 1137.
Jaeger, F. M. 1052.
Jean, F. 1078. 1120. 1123.
Johnson, T. B. 1087.
Johnston-Lavis, H. J. 1104.
Jones, B. M. 1104.
Karczag, L. 1069.
Karl, G. 1050.
Karrer, U. 1073.
Kaufler, F. 1071. 1072. 1073. 1074.
Kenyon, J. 1063.
Kinoshita, S. 1046.
Kip, H. Z. 1103.
Knoop, F. 1084.
Krug, O. 1101.
van't Kruijs, M. J. 1115.
Kühl, H. 1094.
Kühn, B. L. 1135.
Kutscherow, L. 1059.
Laby, T. H. 1046.
Laloue, G. 1091.
Lawson, A. C. 1112.
Lebeau, P. 1051. 1056.
Lefebvre, Ch. 1089.
Lewkowitsch, J. 1128.
Locska, J. 1108.
Lührig, H. 1126.
Macnair, P. 1108.
Mailhe, A. 1061. 1062.
Mallet, F. B. 1111.
Manasse, E. 1106.
Manville, O. 1051.
Marchetti, G. 1091.
Markwald, W. 1069.
Marcussan, J. 1112.
Martinand, V. 1101.
Mc Crea, R. H. 1050.
Mc Gill, A. 1124.
Mestrezat, W. 1101.
Meyer, A. 1069.
Mieg, W. 1079.
Mingay, J. C. H. 1109.
Mitchell, H. V. 1076.
Moir, J. 1070.
Montanari, C. 1120.
Morgan, G. T. 1075.
Neue photographische Gesellschaft 1135.
Novitsky, A. 1056.
Nürnberg, A. 1089.
Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner 1132.
Omelianski, W. 1094.
Perkin, jun., W. H. 1085.
Pickard, R. H. 1063.
Pictet, A. 1050.
Pirsson, L. V. 1110.
Pleissner, M. 1055.
Polenske, E. 1120.
Pope, W. J. 1050.
Popp, G. 1115. 1119. 1125.
Reitter, H. 1060.
Richard, A. 1064.
Richmond, G. F. 1128.
Ries 1125.
Robinson, B. 1085.
Ronchese, A. 1115.
Rosengren 1095.
Rosenthaler, L. 1054.
Rosiwal, A. 1106.
Rudge, W. A. D. 1046.
Sabatier, P. 1061. 1062.
Saizew, A. 1059.
Salpetersäure-Indust.-Ges. 1130.
Sasaki, T. 1087.
Schemm, A. 1096.
Schmalz, F. 1134.
Schoop, M. U. 1127.
Scurti, F. 1089. 1116.
Searle, G. F. C. 1069.
Shepherd, E. S. 1110.
Shinewski 1058.
Sjögren, H. 1105. 1106.
Sjollema, B. 1115.
Slade, B. E. 1052.
Smith, H. G. 1089.
Soave, M. 1091.
Spica, M. 1094.
Sprengstoffwerke Glöckauf 1136.
Ssokownin, N. 1058. 1059.
Stadlin 1115.
Stöffler, E. 1137.
Stutzer, R. 1139.
Sudborough, J. J. 1068.
Taylor, T. G. 1111.
Teichert, K. 1123.
Thiel, A. 1114.
Thien, O. 1072.
Thiery 1117.
Thom, Th. M. 1138.
Thomas, J. 1068.
Thomson, J. J. 1045. 1047.
Toborffy, Z. 1107.
Tolstopjatow, W. 1058.
Trechmann, C. O. 1107.
Tschugajew, L. 1062.
Vakuum-Preßgut-Gesellschaft 1138.
Valetton, J. J. P. 1114.
Van Duuren, J. 1091.
Vanzetti, B. L. 1061.

- Vigouroux, E. 1057. Wahl, A. 1068. Whiteley, M. A. 1065. Woolnough, W. G.
Voerman, G. L. 1063. Washington, H. S. Williams, G. 1068. 1111.
Voigt, W. 1046. 1113. 1110. Willstätter, R. 1079. Wootton, W. O. 1075.
de Voldere, G. 1113. Wegner 1115. Wilson, A. 1050. Wright, F. E. 1110.
Volk, O. 1135. Weidman, S. 1104. Windelschmidt, A. Wuestner, H. 1106.
Wächter, W. 1095. Wheeler, H. L. 1087. 1114. Zeh, W. 1089.
Waentig, P. 1118. White, H. P. 1109. Wood, A. 1047. Zimmermann, A. 1128.
1119. White, W. P. 1110. Woog, P. 1063.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

- 12h. H. 85514. Gasreaktionen, Verfahren zur Ausführung von — mit Hilfe elektrischer Entladungen. Dr. Alfred Hawek, Schönlanke. 8/6. 1906.
12c. G. 23687. Methylencitronensäure, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. R. Grüter, Berlin. 17/2. 1906.
12c. V. 6598. p-Aminophenylarsinsäure, Verfahren zur Darstellung von Derivaten der —. Kuratorium der Georg und Franziska Speyerischen Studienstiftung, Frankfurt a. M. 24/4. 1906.
12p. B. 45603. 2,4,6-Trioxypyrimidin, Verfahren zur Darstellung von — und dessen 5-Mono- und Dialkylderivaten. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 18/2. 1907.
12p. E. 11819. C-C-Dialkyldibarsbitursäuren, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Alfred Einhorn, München. 28/6. 1906.
13q. E. 23757. Cholin, Verfahren zur Darstellung von — aus Lecithin. J. D. Riedel, Akt.-Ges. Berlin. 21/12. 1906.
22c. A. 13774. Safraninreihe, Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen Wollfarbstoffen der —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 16/11. 1906.
22c. G. 24394. Indigo, Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des —; Zus. z. Anm. G. 24262. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 18/2. 1907.
23c. Sch. 27727. Türkischrotfarbige Produkte, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. Sch. 26832. Dr. A. Schmitz, Heerdt a. Rh. 11/5. 1907.
28a. E. 49982. Gerbmateriale, Verfahren zur ununterbrochenen Extraktion von —. G. Ferd. Bögel, Altona-Ottensen. 1/9. 1906.
28a. H. 38665. Gerbmateriale, Verfahren zur Extraktion von staubförmigen —. Fa. Friedrich Heckmann, Berlin, u. A. F. Diehl sen., München. 3/9. 1906.
32h. A. 18965 u. A. 14185. Glas, Verfahren zur Herstellung von dunklem —; Zus. z. Pat. 182266. Dr. Hugo Allendorf, Bad Wildungen. 14/1. 1907.
40a. P. 21786. Platin, Verfahren zur Gewinnung von — aus platinhaltigen Stoffen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19/5. 1906.
48d. T. 11465. Eisen, Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges von Eisenoxyduloxyd auf — und Stahl. Charles Simpson Aitken Tatlock, Glasgow, Gr.-Britann. 4/9. 1906.

16. September 1907.

- 1a. M. 28460. Brennstoffe, Verfahren zur Verwertung geringwertiger —, insbesondere durch-

Klasse:

- wachsender Kohle, Klaub- und Waschbeng und Kohlenschlamm. Maschinenbau-Anstalt Herboldt, Kalk bei Köln und Heinrich Schmitt, Gelsenkirchen. 27/10. 1906.
6b. A. 13881. Maischen, Verfahren zum Vergären von aus Torf oder ähnlichen pflanzlichen Stoffen bereiteten —. Aktiebolaget Tourbière Company Limited, Karlavägen b. Stockholm. 16/12. 1906.
12d. St. 9747. Vakuumfilter, Verfahren zum Filtrieren und Reinigen des Filterkörpers oder der Filtermassen mittels Luftstromes bei —. Ernst Storch, Berlin. 24/8. 1905.
12o. B. 43861. Benzanthronreihe, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/8. 1906.
12o. P. 19428. Protokatechualdehyd, Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlenstoffs von —; Zus. z. Anm. P. 18466. Dr. Hermann Pauly, Würzburg. 12/9. 1906.
12p. B. 45682. Isatin, Verfahren zur Darstellung von — und seinen im Benzolnukleomonomethylieren Derivaten. Dr. Rudolph Bauer, München. 20/2. 1907.
12p. Sch. 27176. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamoyl-5-pyrazolon, Verfahren zur Darstellung von —. Emil Scheitlin, Altstätten b. Zürich. 13/2. 1907.
12q. F. 22679. Äthanolamine, Verfahren zur Darstellung von aromatischen —. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. 7/12. 1906.
22a. F. 22525. Mononazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/11. 1906.
22f. C. 15287. Farbstoffe, Verfahren zur Herstellung von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen —. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 5/1. 1907.
26d. F. 19675. Kohlendestillationsgase, Verfahren zur Ausscheidung des Wassers aus — vor Eintritt des Gases in den Ammoniakwäscher. Walter Feld, Zehlendorf b. Berlin. 5/1. 1905.
28a. R. 28777. Häute und Felle, Verfahren zum Gerben von — mit Chromsäure und einem in der Kälte nicht wirkenden Reduktionsmittel. William G. Roach, Cincinnati, u. Albert C. Roach, New Port, V. St. A. 24/12. 1906.
40b. D. 17390. Legierung, Verfahren zur Herstellung einer spezifisch schweren —. Fritz Dannert, Berlin. 24/7. 1906.
40c. St. 11840. Reinzinn, Verfahren zur elektrolitischen Gewinnung von — aus Rohzinn oder Zinnlegierungen mit schwefelalkalischer Lösung als Elektrolyten. Dr. Otto Steiner, Krefeld. 1/2. 1907.

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 13.

25. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Philippe A. Guye, *Zur Einheit der Oberflächenspannung*. Das Fehlen einheitlicher Beziehungen für diese Einheit hat schon zu mehreren Irrtümern Anlaß gegeben, sumal da auch verschiedene Maßsysteme angewendet werden. Das von OSTWALD vorgeschlagene Länge-Energie-Zeit-System hat am meisten Aussicht durchsudringen.

In mehreren Abhandlungen aus dem Laboratorium des Vf. ist diese Einheit versehentlich als Dyne/qcm bezeichnet, während alle Messungen in Dyne/cm gegeben wurden. Eine Änderung der numerischen Werte wird dadurch nicht veranlaßt. (Journ. de Chim. physique 5. 427. 31/7.)
GROSCHUFF.

J. J. Thomson, *Elektrisierung durch Erhitzen von Salzen*. Es ist bekannt, daß Metallsalze beim Erhitzen über 300° positive oder negative Elektrizität abgeben. Zur näheren Unters. wurden die zu prüfenden Salze in dünner Schicht auf ein Porzellanrohr gestrichen, das von innen durch Kryptol elektrisch geheizt wurde. Dem Salze gegenüber wurde eine Metallplatte gestellt, die mit dem Elektrometer verbunden war. Die Verss. wurden mit Phosphaten, Nitraten, Chloriden u. Oxyden der verschiedensten Metalle ausgeführt. Die Salze geben alle positive Elektrizität ab, die Oxyde negative. Die Nitrate, die rasch in Oxyde umgewandelt werden, geben daher nur in dem ersten Augenblicke positive Elektrizität ab. Ein Stoff, der beim Erhitzen positive Elektrizität fortschleudert, muß selbst negativ geladen zurückbleiben, das Erhitzen ist also ebenso wie z. B. die Reibung ein Mittel, einen Körper zu elektrisieren. Tatsächlich ergab sich, daß alle untersuchten Stoffe durch Reibung eine Ladung von demselben Vorzeichen, wie durch Erhitzen erhalten, mit der alleinigen Ausnahme des Bleisuperoxyds. Daraus geht hervor, daß der Mechanismus der Elektrisierung in beiden Fällen der gleiche ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 105—8. 6/3. 1907. [12/11.* 1906.])
SACKUR.

K. Arndt, *Über geschmolzene Salze*. Nach der vom Vf. früher angegebenen Methode (Ztschr. f. Elektrochemie 12. 337; C. 1906. I. 1816) wurden die Leitfähigkeiten von Bromiden und Jodiden des Kaliums und Natriums, von AgCl, AgBr u. AgJ bestimmt. Es leiten die Chloride besser als die Bromide, diese besser als die Jodide, u. die Leitfähigkeit der Na-Salze ist 1,5 mal so groß, als die der Kaliumsalze. Die Leitfähigkeit aller Salze mit einwertigem Kation und Anion steigt geradlinig mit der Temperatur, während bei Salzen mit zweiwertigem Kation (CaCl₂) der Temperaturkoeffizient mit höherer Temperatur kleiner wird. Für Gemische (KCl mit NaCl, CaCl₂ mit SrCl₂) ergab sich die Leitfähigkeit additiv aus den Werten für die Bestandteile. — Über die Borsäureanhydride als Lösungsmittel geschmolzener Salze und die aus den Messungen gezogenen Schlußfolgerungen vgl. S. 771. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 509—11. 9/8. [12/5.])
MEUSSER.

G. A. Carse und T. H. Laby, *Eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit und dem Volumen organischer Ionen in wässrigen Lösungen*. Frühere Unters. haben den Vff. gezeigt (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 287; C. 1906. II. 3), daß die Bewegung eines Ions der eines kleinen Körpers in einer zähen Fl. gleicht. Zur Prüfung dieser Anschauung wurden für eine Anzahl Ionen homologer organischer SS. die Lineardimensionen der Ionen aus dem Molekularvolumen u. aus dem Atomvolumen des Wasserstoffes berechnet und gefunden, daß das Produkt: Ionenbeweglichkeit $\times$ Lineardimension für homologe Reihen konstant ist. Dasselbe gilt für die Ionen organischer Basen, nämlich für die Ammonium-, Anilin-, Phosphonium- etc. derivative. Die Werte dieser Konstanten für die einzelnen Gruppen differieren nur um wenige Prozente, z. B. 20,2 für Ammoniumbasen, 18,8 für Anilinderivate. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 1—12. 6/3. 1907. [12/11.* 1906.]) SACKUR.

W. Voigt und S. Kinoshita, *Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, insbesondere für Krystalle*. Die spärlichen Verss., absolute Werte von Magnetisierungszahlen für Krystalle zu bestimmen (TYNDALL Philos. Magazine [4] 2. 174; Ann. der Physik 83. 397; STENGER, Ann. der Physik [3] 20. 304; [3] 35. 331; KÖRIG, Ann. der Physik [3] 31. 273) ermangeln der Sicherheit. Vff. schließen, daß, wenn die Koordinatenrichtungen in die Hauptmagnetisierungsachsen der Krystalle fallen, sich eine Formel für die Kräfte, welche das Präparat sich selbst parallel in irgend einer Richtung zu verschieben suchen, bzw. dasselbe an seiner Stelle festhalten, aufstellen läßt. Diese Kräfte bestimmen sich durch die lokalen Änderungen von $\bar{A}$, $\bar{B}$, $\bar{C}$ (A , B , C sind die Feldkomponenten). Am genauesten wird die Methode der Feldbest. sein, welche direkt jene Quadrate für die Räume liefert, die nachher von dem im Gleichgewicht gehaltenen Krystallpräparat eingenommen werden. Da die Widerstandsänderung einer Wismutspirale notwendig eine Funktion des Quadrates der Feldstärke ist, empfiehlt sich die Verwendung einer solchen, nachdem sie für kleine Feldstärken geeicht worden ist. Mit der Spirale wird das Gesetz bestimmt, dem der Mittelwert des Quadrates der Feldstärke für eine kleine Kreisfläche der Äquatorialebene längs eines Radiusvektors s der Äquatorialebene des Magnetfeldes folgt. Hierauf wird in irgend eine Position der Spirale eine kreisförmige Krystallplatte von mit der Spirale nahe übereinstimmender Größe gebracht; dieselbe erleidet im Felde eine translatorische Kraft parallel $\pm s$, und Gegenstand der Messung ist die Kraft, die erforderlich ist, um die Krystallplatte bei Erregung des Feldes in ihrer Position zu erhalten. Weiteres ist im Original einzusehen. Die Bestst. erstreckten sich auf Jenenser Gläser, Opal, Steinsalz, Alaun, Bleinitrat, Flußspat, Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende, Kalkspat, Dolomit, Quarz, Beryll, Erit, Turmalin, Apatit, Zirkon, Topas, Cölestin und Aragonit. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 123—44. [9/3*.] Göttingen.) ERTZOLD.

W. A. Douglas Rudge, *Über die spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Volumen und hohem Druck*. Zu den Verss. diente Kohlendioxyd, das in kleinen Kugeln eingeschlossen war, wie sie zur Herst. von künstlichem Mineralwasser in den Handel kommen. Bei Zimmertemperatur ist der Inhalt dieser Kugeln flüchtig. kann aber durch Erhitzen über 32°, den kritischen Punkt, in Gas verwandelt werden und steht dann unter einem Druck von 400—500 Atm. Zu den endgültigen Verss. wurden diese Kugeln in ein Paraffinalorimeter gestellt, das durch einen bekannten elektrischen Strom erhitzt wurde. Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ergab sich der Mittelwert 0,45, die Einzelbestst. schwankten zwischen 0,412 und 0,508. Nach JOLY ist die spezifische Wärme bei gewöhnlichem Druck nur 0,172, bei hohem Druck jedoch größer, und zwar kann sie nach seinen Zahlen zu 0,4 bei 500 Atm. extrapoliert werden. Dies stimmt mit dem Ergebnisse

des Vfs. ungefähr überein. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 85—89. 6/3. 1907. [12/11.* 1906].)

SACKUR.

J. J. Thomson, *Über sekundäre Röntgenstrahlung*. MC CLELLAND hat gezeigt, daß die von β - und γ -Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen in einer engen Beziehung zu dem Atomgewicht des bestrahlten Stoffes stehen (Trans. Roy. Soc. Dublin 1906). Die vorliegende Arbeit bezweckt, einen ähnlichen Zusammenhang für die durch Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen aufzudecken. Die bestrahlten Metalle wurden, wenn irgend möglich, in poliertem Zustande verwendet, anderenfalls, z. B. bei Kohle, Bor, Arsen u. a., wurden eng gepreßte Pulver benutzt. Die Intensität der Sekundärstrahlen wurde aus dem Sättigungsstrom berechnet, der durch ein hohes Potentialgefälle bei einem Plattenabstand von 1,5 cm Luft (Atmosphärendruck) entstand. Mit alleiniger Ausnahme des Nickels stieg bei allen sehr zahlreich untersuchten Elementen die Intensität der Sekundärstrahlung mit wachsendem Atomgewicht; aus den erhaltenen Kurven könnte man schließen, daß Ni ein höheres Atomgewicht hat als Co. Die Kurve verläuft jedoch nicht gleichmäßig, sondern besitzt eine große Reihe von Knickpunkten. Die Lage dieser Knickpunkte hängt von der Härte der primären Röntgenstrahlen ab. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 109—14. 6/3. 1907. [12/11.* 1906].)

SACKUR.

Norman B. Campbell und Alexander Wood, *Die Radioaktivität der Alkalimetalle*. Nach den früheren Ergebnissen ist die natürliche Radioaktivität eine Atomeigenschaft, und demnach kann die Aktivität einer Verb. aus der ihrer Komponenten berechnet werden (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 282; C. 1906. II. 4). Diese Tatsache gibt die Möglichkeit, auch die Radioaktivität von Elementen zu untersuchen, die in reinem Zustande nicht leicht zu behandeln sind, z. B. der Alkalimetalle. Mit Hilfe der früher benutzten Methoden ergab sich, daß von allen früher untersuchten Stoffen *Kaliumsulfat* am stärksten aktiv ist, etwa 8 mal so stark wie Blei. Doch sind diese Zahlen nicht direkt vergleichbar, weil die von K_2SO_4 ausgesandten Strahlen ein weit größeres Durchdringungsvermögen besitzen. Die Ggw. eines der bekannten „radioaktiven“ Elemente wurde durch sorgfältige Unters. ausgeschlossen, andere K-Salze zeigten eine ihrem K-Gehalt entsprechende Aktivität, und zwar unabhängig davon, ob die K-Salze aus Staßfurter Mineralien, aus Holzasche oder Orthoklas dargestellt waren. Auch durch fraktionierte KrySTALLISATION oder Fällung mit $BaSO_4$ konnte keine Trennung der Aktivität vom K erreicht werden. Verss., bei denen die Strahlen durch mehrere Schichten von Stanniol absorbiert wurden, zeigten, daß sie heterogen sind, und ihr Durchdringungsvermögen von dem der β -Strahlen des Urans abwärts variiert. Salze von Na, Li, NH_4 und Cs besitzen nur die Aktivität der am schwächsten aktiven Metallsalze (Zn), dagegen ist die Aktivität des Rb bedeutend, aber geringer als die des K; ebenso ist ihr Durchdringungsvermögen kleiner. Möglicherweise hängt diese Aktivität des K und Rb mit der von THOMSON entdeckten Tatsache zusammen, daß diese Metalle im Licht, aber auch im Dunkeln, negative Elektrizität abgeben. Die K-Strahlen konnten sogar photographisch nachgewiesen werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 15—21. 6/3. 1907. [12/11.* 1906].)

SACKUR.

Norman B. Campbell, *Die β -Strahlen von Kalium* (cf. vorst. Ref.). Um zu untersuchen, ob die von Kaliumsalzen ausgehenden Strahlen eine elektrische Ladung besitzen, hat der Vf. versucht, ihre Ablenkung festzustellen. Die photographische Einw. ist zwar nach einer Exposition von 8 Wochen deutlich — ein Parallelvers. mit Na-Salz ergab keine Schwärzung —, jedoch zu schwach, als daß eine Ablenkung im Magnetfeld nachgewiesen werden könnte. Der Vf. entschied sich aus experi-

mentellen Gründen, die elektrostatische Ablenkung nach der elektrischen Methode zu untersuchen. Es ergab sich, daß der durch die Kaliumstrahlen erzeugte Sättigungsstrom um etwa 6,5% geschwächt wird, wenn die Strahlen ein Feld von 8000 Volt passieren, daß also eine tatsächliche Ablenkung stattfindet. Ein Feld von 5600 Volt rief eine Schwächung von 3% hervor. Eine ähnliche Wrkg. üben diese Felder auf die β -Strahlen, die von Uranium ausgesendet werden, aus. Daraus folgt, daß die Kaliumstrahlen, die ja, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt ist, durchdringend sind, β - und nicht γ -Strahlen sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 211—16. 13/6. [6/5.])

SACKUR

C. Chabrie, *Über die Erzielung hoher Temperaturen bei Laboratoriumsuntersuchungen*. Nach vielen vergeblichen Vers., eine über dem F. des Platins liegende Temperatur bei Ausschluß des elektrischen Ofens zu erzielen, gelangte Vf. auf folgendem Wege zum Ziel: Man bringt den betreffenden Körper in einen Magnesiatiiegel, stellt diesen in einen anderen gewöhnlichen Tiegel, füllt den Zwischenraum zwischen beiden mit einem Gemisch von Eisenoxyd und Aluminium und entzündet dasselbe nach einem der bekannten Verff. Man kann den Magnesiatiiegel auch durch eine Röhre aus gleichem Stoff ersetzen, welche man durch den großen Tiegel hindurchführt. Eine Porzellanröhre hält diese hohe Temperatur nicht aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 188—89. [18/7.*])

DÜSTERREHN.

Wilhelm Dietz, *Über eine umkehrbare Fermentreaktion im heterogenen System. Esterbildung und Esterverseifung*. Um die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse einer umkehrbaren Fermentreaktion im heterogenen System festzustellen, untersucht Vf. die von POTTEVIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 693; C. 1906. II. 1346) aufgefundenene Esterbildung und Estersetzung durch ein Enzym aus der Pankreasdrüse des Schweins. Da die Isolierungsvers. des Ferments mißlang, stellte Vf. seine Vers. mit zerhackten, mit A. und Ä. entfetteten, dann mit W. vom proteolytischen Ferment befreiten Pankreasgeweben an, die zur Erzielung eines feinen, gleichmäßigen Prod. geeignet wurden. Nach orientierenden Vers. mit Ölsäure und A. wurden die weiteren Vers. mit *n*-Buttersäure und ϵ -Angyalbhol ausgeführt.

Die Gleichgewichtsmessungen wurden meist von beiden Seiten:



ausgestellt, wobei Alkohol und W. in Mengen gewählt wurden, daß sie während der Rk. als konstant angesehen werden können. Dadurch geht die Gleichung:

$K_1 = \frac{C_E \cdot C_W}{C_S \cdot C_A}$ in die einfachere $K = \frac{C_E}{C_S}$ über. Die Rk. wurde durch Titration der verbrauchten oder gebildeten S. verfolgt. Es zeigte sich, daß die Konstanz von K nur bei geringerem Wassergehalt (bis 6,5%) annähernd erfüllt ist, während bei 8% W. die Beziehung besteht: $K' = \frac{C_E^{1/2}}{C_S}$.

Auch bei den Geschwindigkeitsmessungen tritt der Einfluß des W. bei den Konstanten in Erscheinung. Für 5,5% W. ist der k -Wert fast doppelt so groß, als für 3,5%. Aber auch hier zeigen die für einzelne Reihen ermittelten k -Werte nur dann Übereinstimmung, wenn man nicht die ganze vorhandene Estermenge, sondern nur die Quadratwurzel aus derselben als aktive Konzentration annimmt. Bezeichnet man mit ξ die Werte von x (Esterkonzentration) im Gleichgewicht, so erhält man für die integrierte Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k_1' (a - x) - k_2' \cdot x^{1/2}$ die folgenden Ausdrücke für k_1' und k_2' :

$$k_1' = \frac{1}{t} \frac{2a}{(a + \xi)} \cdot \left\{ \frac{\xi}{a} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{\xi}}{\sqrt{\xi} - \sqrt{x}} \right) + \ln \left(\frac{a}{\sqrt{x \cdot \xi} + a} \right) \right\};$$

$$k_2' = \frac{2\xi\sqrt{a-\xi}}{t \cdot (2a-\xi)} \cdot \left\{ \ln \left(\frac{\sqrt{a-\xi}}{\sqrt{a-x}-\sqrt{a-\xi}} \right) + \frac{a}{a-\xi} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{a-\xi} \cdot \sqrt{a} + a}{\sqrt{a-\xi} \cdot \sqrt{a-x} + a} \right) \right\}.$$

Bei Einsetzung dieser Werte besteht Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, die Werte für k_1' und k_2' sind in den verschiedenen Reihen nahezu gleich. k_1' u. k_2' sind die Konstanten der vom Ester ausgehenden Vers., während in den von S. und Alkohol ausgehenden Vers. die Konstanten k_1 und k_2 sich nach den Formeln berechnen lassen:

$$k_1 = \frac{\xi}{a} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x};$$

$$k_2 = \frac{\xi_1}{a_1} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{\xi_1}{\xi_1 - x_1}.$$

8% W. Esterbildung				5,01 g Ferment. Esterverseifung			
t	Titer der Lsg.	k_1	k_1'	t	Titer der Lsg.	k_2	k_2'
0 Stdn.	50,64	—	—	0 Stdn.	0,00	—	—
5,16 "	46,77	0,0069	0,0078	6,31 "	4,63	0,0071	0,050
9,17 "	44,63	0,0063	0,0075	10,58 "	6,43	0,0062	0,044
12,97 "	43,17	0,0057	0,0071	19,58 "	11,58	0,0072	0,050
				26,41 "	15,02	0,0082	0,055
				44,45 "	17,60	0,0069	0,047

In zwei anderen Versuchsreihen wurde im Mittel gefunden: $k_1 = 0,0070$ und $0,0073$, $k_1' = 0,0078$ u. $0,0081$, $k_2 = 0,0042$ u. $0,0030$, $k_2' = 0,044$ u. $0,044$.

Der *Fermentkonzentration* proportional steigt die Reaktionsgeschwindigkeit; das Gleichgewicht ist von ihr unabhängig. Betrachtet man die Gleichgewichtskonstante

als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten: $K = \frac{k_1}{k_2}$ und $K' = \frac{k_1'}{k_2'}$, so findet man befriedigende Übereinstimmung.

Für Vers. mit 6,5% W. wurde gefunden:

Anfangskonzentration	0,05-n.	0,10-n.	0,20-n.
K	4,0	5,2	6,0
k_1/k_2	6,0	5,1	5,0.

Mit 8% W.:

Anfangskonzentration	0,05-n.	0,10-n.	0,20-n.
K	1,3	2,2	3,3
k_1/k_2	1,6	2,1	3,4.

Ebenso ist das Resultat für $K' = C_{E^{1/2}}/C_S = k_1'/k_2'$ im ganzen befriedigend.

Das Auftreten der halben Potenz bei den Esterkonzentrationen erklärt Vf. durch die Annahme, daß die Konzentrationen im Ferment durch Adsorption hervorgerufen sind. Diese Annahme wird durch Adsorptionsvers. mit *Buttersäure* und *Ferment* wahrscheinlich gemacht.

Die eigentümliche Tatsache, daß das durch das Ferment erreichte Gleichgewicht ein anderes ist, als durch das H⁺ erreichbare, konnte nicht aufgeklärt werden. Sie steht im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Vielleicht erleidet das Ferment durch die Adsorptionen physikalisch-chemische Änderungen (cf. auch BODENSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 605). Einzelheiten der Methodik

und die theoretischen Ableitungen lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 279—325. 16/7. [29/5.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LÖB.

Anorganische Chemie.

William Barlow u. William Jackson Pope, *Die Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Konstitution einfacher anorganischer Substanzen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1675; C. 1907. I. 603.) Vff. zeigen, daß nur zwei einfache, homogene, dicht gelagerte Anhäufungen gleicher Kugeln existieren: die eine besitzt holoeidrische Würfelsymmetrie und die andere holoeidrisch hexagonale Symmetrie mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,8165$. Dicht gelagerte Massen aus zwei oder mehr Arten von Kugeln fast desselben Inhaltes müssen sich einem dieser beiden Typen oder einer Kombination derselben annähern. Alle bekannten Krystallformen der Elemente können mit diesen geometrischen Prinzipien erklärt werden; letztere erklären auch, warum binäre Verbb. zweier Elemente der gleichen Valenz, z. B. die Alkalihalogenide, in Würfeln krystallisieren und die hexagonalen Krystalle des Jodsilbers das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,8196$ zeigen. Eine Unters. der isomorphen Reihe der Trihalogenide, zu welcher CaJ_2 u. RbJ_2 gehören, ergibt, daß das Achsenverhältnis dieser orthorhombischen Substanzen ebenfalls mit dieser Theorie übereinstimmt. Die homogenen Gebilde, welche diesen Salzen und den isomorphen Ammoniumsalzen entsprechen, werden beschrieben und ferner die Krystallformen einiger Chlorate, Carbonate und Nitrate diskutiert. Bezüglich der krystallographischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 142—43. 30/5; Journ. Chem. Soc. London 91. 1150—1214. Juli Manchester. Victoria-Univ. Municipal School of Technology.) FRANK

B. H. McCrea u. A. Wilson, *Der Entzündungspunkt von Schwefel*. (Vergl. Chem. News 95. 169; C. 1907. II. 1305.) Die Vff. brachten etwa 1 g S in die Biegung eines U-Rohres von 10 mm Durchmesser, tauchten dieses in ein Schwefelsäurebad, saugten mit Hilfe einer Wasserpumpe mit Hg-Manometer langsam Luft (oder Sauerstoff) durch den App., erhöhten langsam die Temperatur des Bades bis zum erforderlichen Punkt und hielten sie hier 5 Min. lang; wenn die Temperatur einige Zeit konstant war, steigerten sie den Luftstrom; sie fanden dabei, daß unter 255° (unkorr.) keine, über 255° leicht Entzündung eintrat. Strömte Sauerstoff durch den App., so waren die niedrigsten Temperaturen 257 , $259,5$, $263,5$ u. 264° (unkorr.). Wurde die Kugel des Thermometers in das Bad auf gleiche Höhe mit der Biegung der U-Röhre gebracht, so war der Entzündungspunkt in Luft 261° (korr.) Die Verss. der Vff. bestätigen die B. von SO_2 unterhalb des Entzündungspunktes. (Chem. News 96. 25. 19/7. [6/7.] Herne Bay.) BLOCH

Amé Pictet und Georges Karl, *Über ein gemischtes Anhydrid der Schwefel- und Salpetersäure*. N_2O_5 löst sich in frisch destilliertem, geschmolzenem SO_2 unter Wärmeentw. Das so gewonnene Prod. destilliert nahezu vollständig zwischen 218 und 220° als dickliche, beim Erkalten zu einer weißen, harten Krystallmasse vom F. 124 — 125° erstarrenden Fl. über. Den gleichen Körper erhält man, wenn man die beiden Anhydride getrennt in CCl_4 löst und die beiden Lsgg. mischt. Diese Verb., welche an der Luft raucht, sehr hygroskopisch ist und sich in W. unter Wärmeentw. zu einem Gemisch von H_2SO_4 und HNO_3 löst, entspricht der Formel $(\text{SO}_2)_4\text{N}_2\text{O}_5$ und dürfte das Nitryltetrasulfat, $\text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2$, sein.

Dieses gemischte Anhydrid reagiert mit den meisten organischen Körpern sehr energisch unter B. komplexer Verbb., indem die Nitrierung häufig von einer Sulfurierung und, wenn in der Hitze gearbeitet wird, selbst von einer Oxydation und Verkohlung begleitet wird. Auch vermochten Vf. bis jetzt kein geeignetes Lösungsmittel für das Anhydrid zu finden. — Trägt man das pulverisierte Anhydrid in *Benzol* ein, so bildet sich in lebhafter Rk. Nitrobenzol und Benzolmonosulfosäure, während bei umgekehrter Reihenfolge m-Dinitrobenzol entsteht. Der letztere Körper wird gleichfalls bei der Einw. des Anhydrids auf *Nitrobenzol* erhalten. *Naphthalin*, *Anthracen* und *Phenanthren* liefern nur teerige Reaktionsprodd., während *Pyridin* anscheinend ein Additionsprod. bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 238—40. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Analyse des Selenhexafluorids*. (Vgl. S. 205 u. 575.) Eine Best. des F im Selenhexafluorid durch Erhitzen des Gases in Glas- oder Kieselsäuregefäßen lieferte keine übereinstimmenden Resultate, dagegen gelang die gleichzeitige Best. des F und Se durch Zers. des Gases mittels einer Lsg. von Natriumammonium in fl. NH_3 . Hierbei ergab sich, daß die verschiedenen Fraktionen des Gases eine dem SeF_6 sehr nahe kommende Zus. besaßen, daß sie andererseits aber auch stets etwas Oxyfluorid enthielten, was durch die Ggw. von Natriumselenit unter den Reaktionsprodd. bewiesen wurde. Eine Entfernung des Oxyfluorids durch Fraktionieren des Gases ist nicht möglich, dagegen läßt sich eine merkliche Reinigung durch längere Behandlung des Gases mit Glas und Hg erzielen. Das Oxyfluorid wird durch Glas und Hg zuerst zersetzt, ein Verhalten, welches die befriedigenden Resultate PRIDEAUX' bei dessen physikalischen Bestat. erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 190—92. [16/7.*].) DÜSTERBEHN.

O. Manville, *Änderung der Verbindungstemperatur von Sauerstoff und amorphem Kohlenstoff, wenn man den letzteren dem Einfluß der Temperatur und der Wirkung von Temperaturschwankungen unterwirft*. Nach einer historischen Einleitung faßt Vf. seine Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1190 u. 1523; C. 1906. II. 90 u. 408) zusammen, indem er sich über seine Experimentalmethode (Bereitung des amorphen Kohlenstoffes, B. von CO_2 u. CO), über die Änderung der Bildungstemperaturen von CO_2 und CO durch Zustandsänderungen des amorphen Kohlenstoffes infolge von langsamen, sowie infolge von plötzlichen Temperaturänderungen verbreitet. (Journ. de Chim. physique 5. 297—339. 31/7. [Mai.] Borda. Lab. für theoret. Physik der Univ.) GEOSCHUFF.

Frederic H. Getman, *Über die Viscosität einiger Salzlösungen*. (Cf. Journ. de Chim. physique 4. 386; C. 1906. II. 1813.) Die Beobachtungen von SPRUNG (Ann. der Physik [2] 159. 1; C. 76. 753), daß gewisse Kaliumsalze die Viscosität des W. erniedrigen, veranlaßte Vf., die Viscosität wss. Lsgg. von *Natriumchlorid*, *-bromid*, *-nitrat*, *Kaliumchlorid*, *-bromid*, *-jodid*, *-nitrat* und ihren Mischungen zu studieren.

Die Viscosität der Natriumsalzlsgg. ist immer größer als die des reinen W., während die gewisser Kaliumsalzlsgg. geringer ist. Die Kurven (siehe Zeichnungen im Original), welche die Beziehungen zwischen Konzentration u. Viscosität wiedergeben, zeigen bei den studierten Kaliumsalzen wohl definierte Minima; durch Hydratbildung kann diese Anomalie nicht erklärt werden. Für den absteigenden Ast der Kurven wird die Beziehung zwischen Dissoziation und Viscosität durch $\eta = K^\alpha$ wiedergegeben (K eine Konstante, η Viscosität in Dyne/qcm, α Dissoziationskoeffizient). Das Kaliumion scheint die Viscosität des W. zu erniedrigen, die verschiedenen Anionen und die undissoziierten Mole sie zu steigern.

Die Natriumsalze und der *Bohrsucker* folgen sehr genau dem Exponentialgesetz von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 1. 285), der aufsteigende Ast der Viskositätskurven für die Kaliumsalzlagg. aber nicht.

Für gemischte Salzlagg. sind die Kurven für die Beziehungen zwischen Mengenverhältnis der beiden gemischten Salze und Viskosität ihrer Lagg. bei schwacher Gesamtkonzentration gerade und werden, wenn letzterer wächst, konvex zur Achse für das Mengenverhältnis. Im System NaBr-KBr beobachtet man noch eine besondere wellenförmige Krümmung, die in dem Maße schwächer wird, als sich die Gesamtkonzentration vermehrt. (Journ. de Chim. physique 5. 344—63. 31/7. [223.] Stamford Conn. U. S. A. Hochsch.) GROSCHUFF.

F. M. Jaeger, *Die pseudohexagonale Symmetrie des Rubidiumnitrats, $RbNO_3$* , Aus wss. Lsg. entstehen bei ca. 17° langprismatische, farblose, sehr harte Krystalle, die rhombisch-bipyramidal, dabei ausgezeichnet pseudohexagonal sind. 1,7366:1:0,7108. Mäßige Doppelbrechung. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 588—89. 20/8. Zaandam.) ERZOLD.

Roland Edgar Slade, *Die Reduzierbarkeit der Magnesia durch Kohle*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Unterss. bestätigen die Resultate LEBEAUS (S. 19). Im Gegensatz zu LEBEAU scheint aber aus den Verss. hervorzugehen, daß die Reduktion schon unter F. des MgO eintreten kann. (Proceedings Chem. Soc. 23. 152—53. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und Eigenschaften der Eisenboride Fe_2B und FeB_2* . Durch Zusammenschmelzen von reduziertem Fe und amorphem Bor entweder im Porzellanrohr im Windofen oder im Magnesiastiegel im elektrischen Ofen erhielt Vf. außer der von MOISSAN bereits beschriebenen Verb. FeB zwei weitere Boride von der Zus. Fe_2B und FeB_2 , von denen das letztere die obere Grenze der Verbindungsfähigkeit der beiden Elemente in Ggw. von Kohlenstoff repräsentiert. Das *Borid* Fe_2B , welches im Windofen dargestellt wird, bildet lange, stahlgraue Prismen, D^{12} 7,37, oxydiert sich an trockener Luft erst bei beginnender Rotglut, ist dagegen in der Kälte an feuchter Luft sehr unbeständig, langsam l. in h. verd. und konz. HCl und H_2SO_4 , beständig gegen diese beiden SS. in der Kälte, l. in h. verd. HNO_3 , wird von konz. HNO_3 in der Kälte lebhaft angegriffen.

Das *Borid* FeB_2 kann nur im elektrischen Ofen erhalten werden. Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens tritt jedoch der Kohlenstoff der Ofengase mit in Rk., so daß sich ein Gleichgewicht zwischen den Verbb. des Fe, C und B herausbildet. Die Verb. FeB_2 stellt eine etwas gelbliche, harte und brüchige M. dar, welche Quarz ritzt. Nach dem Pulverisieren und Schlämmen mit Bromoform zeigt der Körper die D^{12} 5; er wird durch verd. HCl weder in der Kälte, noch in der Hitze, durch konz. h. HCl sehr langsam angegriffen, durch HNO_3 leicht unter Zurücklassung von Borkohlenstoff gelöst. An feuchter Luft oxydiert sich das Borid sehr langsam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 121—23. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die Verbindungen des Nickels und Kobalts mit Bor*. (Vgl. vorst. Ref.) Erhitzt man Gemische von Co, besw. Ni mit Bor in einer Porzellanröhre im H-Strom auf 1100 — 1200° , so erhält man neben den bereits von MOISSAN beschriebenen Körpern NiB und CoB borärmere Verbb. von der Formel Ni_2B , besw. Co_2B und borreichere von der Zus. NiB_2 , besw. CoB_2 , von denen die beiden letzteren die obere Grenze der direkten Verbindungsfähigkeit der beiden Metalle mit Bor repräsentieren. — Die 5% Bor enthaltende Bor-Kobaltschmelze liefert bei der Behandlung mit h. HCl das *Borid* Co_2B in kleinen, glänzenden,

stahlgrauen Nadeln, D^{no}. 7,9, die durch HNO₃ lebhaft angegriffen werden und sich an feuchter Luft langsam oxydieren. — Die korrespondierende Bor-Nickelschmelze muß zur Abscheidung des *Boride* Ni₃B der Elektrolyse in einer NiCl₂-Lsg. unterworfen werden, wobei die als Anode dienende Schmelze in ein aus schwach gelblichen, feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver zerfällt. Dieses Borid, D^{no}. 8,0, wird durch HNO₃ lebhaft angegriffen, oxydiert sich langsam an feuchter Luft und scheint sich in h. HCl langsam zu lösen.

Die mehr als 20% B enthaltenden Schmelzen besitzen einen niedrigeren F. als die korrespondierenden Bor-Eisenschmelzen; sie lassen sich im elektrischen Ofen mit schwächeren Strömen herstellen und lösen nur wenig Borkohlenstoff auf. Schmelzen mit mehr als 27% B — die *Verbb. CoB₃ und NiB₃*, enthalten 27,1, bzw. 27,2% — lassen sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 240—41. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

F. Bourion, *Über eine allgemeine Darstellungsweise der wasserfreien Metallbromide aus den Oxyden*. Gute Resultate erhielt Vf. durch die gleichzeitige Einw. von HBr-Gas und S₂Cl₂ auf die erhitzten Oxyde. Wenn das S₂Cl₂ im Überschuß zu dem HBr hinsutritt, so wird es teilweise in tiefroten Bromschwefel verwandelt; das nicht in Rk. getretene S₂Cl₂ verwandelt sodann das Metalloxyd in Chlorid. Unterbricht man darauf den Zutritt des S₂Cl₂, so bewirkt das HBr nachher die vollständige Umwandlung in Bromid. — Leicht reduzierbare Oxyde, wie Nickel- und Kobaltoxyd und die Oxyde der seltenen Erden, können auch durch HBr-Gas allein unterhalb Rotglut in Bromide überführt werden, vorzuziehen ist jedoch, in diesen Fällen dem HBr-Gas eine geringe Menge S₂Cl₂ zuzusetzen. Das S₂Cl₂ darf man hier nur so weit erhitzen, daß sein Dampf 60—90° h. ist. Das HBr-Gas darf nicht durch das fl. S₂Cl₂ hindurchgeleitet werden. Alle diese Umwandlungen werden in Glasröhren bei einer Rotglut nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen.

Thoriumtetrabromid, ThBr₄, wird als weiße Krystallmasse erhalten, wenn man S₂Cl₂ bei 135° in einem langsamen HBr-Strom über Thorerde destilliert und dann HBr allein über die M. leitet. Passiert das S₂Cl₂ die Röhre in einem HBr-Strom nur bei 125°, so entsteht *Thoriumoxybromid*, ThOBr₂, als weiße, amorphe, zerreibliche M., die sich in W. vollständig unter schwachem Zischen löst. Cr₂O₃ liefert unter den gleichen Bedingungen, unter welchen das ThBr₄ erhalten wird, *Chrombromid*, CrBr₃, in Form schwarzer, in sd. W. nahezu völlig l. Blättchen.

Aus NiO und CoO erhält man in der oben angegebenen Weise prächtig krystallisiertes, lachsfarbenes *Nickelbromid*, NiBr₂, bzw. grünes *Kobaltbromid*, CoBr₂. Die Oxyde der seltenen Erden liefern sämtlich Bromide von der Zus. MBr₃, gleichviel von welcher Oxydationsstufe ausgegangen wird. Das NdBr₃, PrBr₃, SmBr₃ und CeBr₃ schm. unter diesen Bedingungen, die übrigen Bromide dagegen nicht; die geschmolzenen Bromide lösen sich langsam in W., die anderen unter Zischen. Die Lsgg. reagieren Methylorange gegenüber neutral, färben aber Lackmus weinrot. — Außer den oben genannten Bromiden und dem bereits bekannten *Neodym- und Ceriumbromid* wurden dargestellt: *Praseodymbromid*, PrBr₃, grün, *Samariumbromid*, SmBr₃, hellgelb, *Lanthanbromid*, LaBr₃, weiß, *Dysprosiumbromid*, DyBr₃, weiß, *Gadoliniumbromid*, GdBr₃, weiß, *Ytterbiumbromid*, YtBr₃, weiß, und *Terbiumbromid*, TbBr₃, weiß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 243—46. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

Th. V. Barker, *Vergleichende Untersuchungen der Perchlorate und Permanganate der Alkalien und des Ammoniumradikals*. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 529 bis 547. — C. 1906. I. 1526.) ERTZOLD.

K. A. Hofmann u. O. Burger, *Zur Kenntnis der Kobaltinitrite*. Wegen der

Beständigkeit der Nitritkobaltsalze lag die Vermutung nahe, daß die Nitritgruppe nicht den n. Bau der salpetrigen S. O : N-OH besitze. Zu den Rkk. dieser S. gehört, daß sie nach VON BAEYER u. VILLIGER in verd. wss. Lsg. Ester bildet. Erwärmt man das Kobaltkaliumnitrit mit einer absol. alkoh. Lsg. von Chloroplatinsäure, so wird Äthylinitrit entwickelt. Doch kann hieraus kein Schluß auf die Form der salpetrigen S. gezogen werden, da inzwischen Umlagerung stattgefunden haben kann. Daß drei Salpetrigsäuremoleküle im Kobaltihexanitrit sich verhalten wie in den einfachen Salzen, ergibt sich aus der quantitativen B. von N und W, bzw. N und A. aus dem Ammonium- und Äthylammoniumsalz der Nitritkobaltsäure.

Das Ammoniumsalz, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{NH}_4)_6$, entsteht am besten durch Einleiten von N_2O_5 -Dämpfen in eine ammoniakalische Aufschwemmung von CoCO_3 , bis die Fl. tiefbraun erscheint. Gelbes, aus oktaederähnlichen Skeletten bestehendes Krystallpulver. Das Salz gibt, mit Mennige erhitzt, von seinen 32,3%, 20,39%, als N, 6,63%, als Stickoxyd, den Rest als PbNO_3 (20,39% N entspricht annähernd dem Gehalte von 3 Mol. Ammoniumnitrat an N). Dies Resultat wird durch Untersuchung des Äthylammoniumsalzes, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5)_6$, bestätigt.

Dieses entsteht durch Einleiten von N_2O_5 in eine Aufschwemmung von CaCO_3 in 10 ccm W. und 60 ccm einer 33%igen Äthylaminlsg. Sechseckige, orangegelbe Platten, ll. in W. (100 g W. bei 0° 31,7 g Salz). Das Salz ist daher als Reagens auf K- und NH_4 -Salz zu verwenden. Bei 131° erfolgt Zers. Bei 145° entwickelt es mit Mennige N_2 , NO, W., A., ohne daß Äthylamin auftritt. Auch in diesem Salz reagieren 3 Nitritgruppen normal. Es gelang bei keinem Salze der Nitritsäure, eine Verpuffung herbeizuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3298—3301. 20/7. [5/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MEUSSER.

Raymond Foss Bacon, *Katalyse mit Hilfe von Uransalzen im Sonnenlicht*. Vf. untersucht die Frage, ob die seit langer Zeit bekannte katalytische Wirkung der Uransalze im Sonnenlicht mit deren Radioaktivität zusammenhängt. Er vergleicht zu diesem Zweck die Wirkung der Uransalze mit der Wirkung einer die gleiche Uranmenge enthaltenden Pechblende von etwa fünfmal stärkerer Radioaktivität auf den Zerfall der Oxalsäure. Der Versuch ergibt, daß die Radioaktivität offenbar von keinem Einfluß ist. Auch die Wirkung von Alkaloiden, die als Gifte für Katalysatoren bekannt sind, wird untersucht. Es zeigt sich, daß die Oxalsäure nicht zuerst in CO_2 u. Ameisensäure zerfällt, sondern daß die vorhandene Ameisensäure umgekehrt aus CO und H_2O unter dem Einfluß des Katalysators entsteht. Die Menge der vorhandenen Uransalze hat keinen, die Menge der vorhandenen Oxalsäure nur geringen Einfluß auf den quantitativen Verlauf der Zers. Auch die Zers. anderer SS. wird kurz untersucht. Auffallend ist die starke Beschleunigung der Rkk. durch das tropische Sonnenlicht, die auch von elektrischen Entladungen von hoher Frequenz ausgeübt wird. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die Wirkung der Uransalze mit ihrer Fluorescenz zusammenhängt. (The Philippine Journal of Science 2. 129—37. Mai. Manila. Chem. Lab. Bureau of Science.) POSNER.

L. Rosenthaler, *Über die adsorbierende Wirkung des Bleisulfids*. Vf. prüfte Mannit, Glucose, Weinsäure, Kodein, Kaffein, Amygdalin und Salicin auf das Verhalten zu PbS ; er trocknete diese Substanzen bei 100° vor, löste sie in einer wss. 3,3%igen Lsg. von Bleiacetat, befreite die Fl. durch H_2S vom Blei, die PbS -Filtrate vom H_2S durch CO_2 und bestimmte in einem abgemessenen Teil der Fl. die gelöst gebliebene Substanz. Bei Vorversuchen zeigte sich, daß die Steigerung der Konzentration durch Entfernung des Pb (als PbS) praktisch nicht in Betracht kommt. Seine Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt.

Substanz	Adsorption durch PbS	Substanz	Adsorption durch PbS
Mannit	0	Kaffein	4,5 %
Glucose	0	Amygdalin	4,18 „
Weinsäure	0	Salicin	0,984 „
Kodein	2,12%		

Die Festigkeit, mit welcher diese Substanzen durch PbS fixiert werden, ist also sehr gering, doch darf im ganzen die adsorbierende Wrkg. des PbS nicht ignoriert werden, insbesondere darf man bei quantitativen Bestst., bei denen die Bleimethode als Reinigungs- u. Entfärbungsmittel angewendet wird, nicht ohne weiteres von bestimmten Teilen des Filtrates ohne Berücksichtigung einer etwaigen Adsorption ausgehen. (Arch. der Pharm. 245. 259—61. 26/6. [9/4.] Straßburg i/E. Pharmaz. Inst. d. Univ.) BLOCH.

M. Fleissner, Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser. In Anbetracht der Wichtigkeit der Frage über die Löslichkeit des Bleies in Leitungswasser hat Vf. eingehende Unterss. darüber angestellt. Diese erstreckten sich auf Bleioxyd, Bleihydroxyd, auf die neutralen u. basischen Bleicarbonate, -sulfate und -chloride. Es wurden quantitative analytische Bestst. mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen verbunden, um einerseits die Löslichkeit unabhängig von theoretischen Voraussetzungen zu ermitteln, andererseits die elektrolytische Konstitution der Bleiverbb. aufzuklären und damit die Verss. von KOHLRAUSCH u. W. BÖTTGER (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 234; 44. 197; 46. 521; 50. 356; C. 1893. II. 466; 1903. I. 200; II. 275; 1904. I. 777) zu ergänzen. Die feinerzeriebenen Salze wurden mit W. von möglichst geringem, vorher gemessenem Leitvermögen in Glasgefäße gebracht und diese zunächst stundenlang, darauf tagelang in einem Wasserthermostaten rotiert. Die Versuchstemperatur war 18°. Der benutzte Thermostat ist von HIS u. PAUL (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 1; C. 1901. I. 21) beschrieben worden.

Alkalien u. Barytlauge fallen aus Bleisalzen in der Wärme PbO, in der Kälte Hydrate des Bleioxyds. Das *Bleioxyd* bildet grangelbe, metallisch glänzende Schuppen, die ein grünlichgelbes Pulver liefern. Dasselbe grünlichgelbe PbO bildet sich bei der Einw. von sehr sauerstoffreichem W. auf met. Pb; mit sauerstoffärmerem W. entstehen Hydrate des PbO. Die Löslichkeit des PbO nimmt mit steigender Hydratisierung zu. Von den *Hydraten* konnte nur sicher nachgewiesen und in seinen Eigenschaften bestimmt werden ein solches von der Zus. $Pb_2O_3(OH)_2$, doch ist die Existenz von höheren Hydraten mit größerer Löslichkeit wahrscheinlich. — Der *elektrolytische Zerfall von PbO und seinen Hydraten* in wss. Lsg. ließ sich aus Leitungsmessungen nicht sicher ermitteln, jedoch sprechen die Ergebnisse dafür, daß im wesentlichen die Dissoziation $Pb(OH)_2 \rightleftharpoons Pb(OH)^+ + OH^-$ statthat, und der Dissoziationsgrad in der bei 18° gesättigten Lsg. rd. 25% beträgt. Löslichkeit und Leitvermögen der drei neutralen Salze, $PbCO_3$, $PbSO_4$ und $PbCl_2$, in W. wurden bestimmt. Beim $PbCO_3$ war die *Löslichkeitsbest.* insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als die kleinen CO_2 -Konzentrationen, die sich in jedem dest. W. und auch in sorgfältig durchlüftetem sogen. „Leitfähigkeitswasser“ vorfinden, von großem Einfluß auf die Löslichkeit sind. Die wirkliche Löslichkeit des $PbCO_3$ in CO_2 -freiem W. konnte jedoch errechnet werden. — Wie theoretisch zu erwarten war, ist experimentell nachgewiesen worden, daß die *Löslichkeit von $PbSO_4$ und $PbCl_2$ in W.* durch Zugabe von geringen Mengen H_2SO_4 und HCl vermindert, die von $PbCO_3$ durch CO_2 vergrößert wird.

Für die Berechnung der Löslichkeit von $PbSO_4$ in verd. H_2SO_4 wurden aus Leitfähigkeitsmessungen höchst verdünnter Schwefelsäuren unter gewissen verein-

fachenden Annahmen die Konzentrationen der Sulfationen in diesen Schwefelsäuren und mit Hilfe dieser Werte die zu erwartende Beeinflussung der Löslichkeit von PbSO_4 abgeleitet. Auf verschiedenen Wegen, insbesondere durch hydrolytische Spaltung von neutr. PbCO_3 , durch Zusammenbringen neutraler Bleisalze mit Pb(OH)_2 und W. wurden *basische Bleisalze* gewonnen, deren Individualität auf Grund der Phasenregel sichergestellt wurde; es sind dies:

$\frac{1}{2}$ basisch . . .	$\text{PbO} \cdot 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—
$\frac{1}{2}$ „ . . .	—	$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	$\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\frac{3}{4}$ „ . . .	—	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Von diesen Salzen wurde Löslichkeit und spezifisches Leitvermögen in W. ermittelt; ihre Löslichkeit ist durchgehend niedriger, als die der neutralen Salze.

Die Löslichkeit (Millimole Pb im Liter) und das spezifische Leitvermögen der gesättigten Lsg. nach Abzug des Leitvermögens des W. ($\frac{1}{2}$, 10°) war folgendes:

	PbO	$\text{Pb}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$	PbCO_3	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	PbSO_4	$\text{Pb}_3(\text{SO}_4)_2$
Löslichkeit . . .	0,31	0,45	0,0002*	<0,0002*	0,126	0,050
spez. Leitvermögen	19,5	27,3	—	—	33,9	8,8

	$\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	PbCl_2	$\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$	$\text{Pb}_4\text{Cl}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$
Löslichkeit . . .	0,106	33,6	0,38	0,10
spez. Leitvermögen	9,3	4512	68	19

*) Sind berechnete Werte.

Vf. glaubt, daß sich die gewonnenen Ergebnisse für diejenigen hygienischen Fragen, bei denen es auf die Löslichkeit der Bleiverbb. ankommt, insbesondere für die Frage der Angreifbarkeit von Bleiröhren durch Leitungswasser, verwerten lassen werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 384—443. August. Berlin.) PROSKAUER.

W. B. Giles, *Beobachtungen an Niob, Tantal und Titan*. Die Farbenreakt. der Metalle *Niob*, *Tantal* und *Titan* bei der Reduktion mit Zink sind, falls die Metalle in einer zu untersuchenden Substanz zusammen vorliegen, bekanntlich nicht zuverlässig. Die Gründe hierfür sind, daß die SS., als welche die Metalle vorliegen, größtenteils in unl. Form gefällt werden, daß weiter die so ausgeschiedenen SS. mit den überhaupt gebildeten niederen Oxyden unl. Verbb. bilden, u. daß schließlich die Reduktion der unl. Säuren so langsam erfolgt, daß die B. der Salze wie auch die Oxydation durch Luftsauerstoff begünstigt werden. Die vorliegenden Verss. beschäftigen sich mit der Beschleunigung der Reduktion und mit der Überführung aller drei Säuren in eine l. Form und ergeben, daß die Reduktion mit Zinkstaub oder Zinkschwamm in wenigen Minuten ausgeführt werden kann, wenn die Säuren durch viel überschüssige Phosphorsäure oder Oxalsäure in Lsg. gehalten werden. *Tantallegg.* zeigen dann keine Färbungen, *Nioblegg.* werden je nach der Verdünnung schwarz, braun oder gelb, *Titan* in Oxalsäure zeigt ähnliche Färbungen wie *Niob*, in phosphorsaurer Lsg. aber u. in Ggw. genügend freier S. stets violette oder lila Färbungen. Eine analytisch wichtige Eigenschaft des *Tantals* scheint die Unlöslichkeit in k. Kaliumdioxalatlösung zu sein. (Chem. News 96. 1—3. 4/1. 37—39. 25/1.)

FRANZ

P. Lebeau u. A. Novitzky, *Über ein neues Platinsilicid*. Wird ein zu Pastillen zusammengepreßtes Gemisch aus gleichen Teilen fein verteiltem Si u. Platinmohr $\frac{1}{2}$ Stunde in einem FORQUIGNON-LECLERQueschen Ofen auf lebhafte Rotglut oder im elektrischen Ofen 5 Minuten mit einem Strom von 250 Amp. erhitzt u. die resultierende Schmelze mit verd. Kalilauge behandelt, so erhält man ein *Platinsilicid*

von der Zus. SiPt in Form von Bruchstücken ohne ausgeprägte Krystallform. Um dieses Silicid in krystallinische Form zu bringen, benutzte Vf. mit Vorteil Silber als Lösungsmittel, indem er 10 g Ag, 10 g Si u. 2 g Pt im elektrischen Ofen erhitze und die Schmelze abwechselnd mit verd. Natronlauge u. HNO_3 behandelte. Das auf diese Weise krystallisierte Silicid bildet feine Prismen, D^{20}_D 11,63, F. ca. 1100° , beständig gegen HNO_3 , HCl , H_2SO_4 u. HF. In Königswasser ist das Silicid völlig l., von bromhaltiger HCl wird es in der Kälte langsam, in der Hitze ziemlich rasch angegriffen. Schm. KOH u. NaOH , Na_2O_2 , Alkalicarbonat u. -nitrat reagieren heftig und bisweilen unter Glüherscheinungen auf das Silicid. Wird letzteres mit Sn ohne Zusatz von Si erhitzt, so löst es sich, um beim Erkalten ein Gemisch von Prismen, Blättchen und freiem Si zu bilden; der mit Kalilauge behandelte Rückstand enthält 7,4% Si, während das Silicid SiPt_2 6,78% Si verlangt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 241–43. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

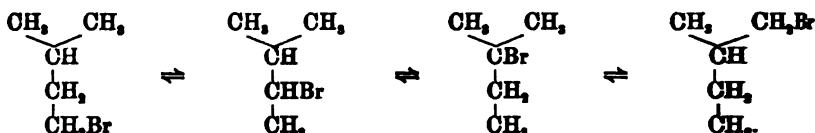
Em. Vigouroux, Über die Nickel-Zinn-Legierungen. (Forts. von S. 580.) Dar gestellt und untersucht wurden 3 Legierungen mit 45,34, 52,71 u. 56% Sn. Die Legierungen mit 45,34 u. 52,71% Sn zeigten schwach bronseartige Reflexe, welche auf die Ggw. der Verb. Ni_3Sn zurückzuführen sein dürften. Der Legierung mit 56% Sn fehlen diese Bronzetöne. Die Legierung mit 52,71% Sn besitzt Klang, ist hart und brüchig, wird von Stahl schwer geritzt und läßt ausgebildete Krystalle erkennen. Die Legierung mit 56% Sn besitzt einen metallischen, körnigen, glänzenden Bruch, ist sehr hart, läßt sich im Mörtel zu Pulver zerreiben und zwischen den Fingern etwas zerbröckeln. Bei wiederholter Behandlung mit 25%ig. HCl hinterlassen sämtliche 3 Legierungen den gleichen Körper von der Zus. Ni_3Sn_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 246–48. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Al. Faworaki, Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromide von der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$. Unter den genügend untersuchten isomeren Umwandlungen, findet man immer mehr umkehrbare, d. h. solche, welche in beiden Richtungen vor sich gehen. In allen diesen Fällen stellt man sich den Mechanismus der Umwandlung so vor, daß ein Körper, der als Katalysator wirkt, angelagert u. in anderer Richtung wieder abgespalten wird: $\text{A} + \text{K} \rightleftharpoons \text{A}' + \text{K}$. Nach den Vers. von ARONSTEIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 134) isomerisiert sich *Propylbromid* bei 280° zu *Isopropylbromid*, und dieser Autor nimmt an, daß hier primär Zerfall in Propylen u. HBr u. dann Wiedervereinigung zu Isopropylbromid vor sich geht. Hiernach sollte man, entgegen der Ansicht ARONSTEIN'S, die Umkehrbarkeit dieser Rk. erwarten, und Vf. weist in der Tat nach, daß auch Isopropylbromid bei 250° zu Propylbromid isomerisiert wird. Gleich viel, ob man von dem einen oder dem anderen Isomeren ausgeht, verläuft die Umwandlung bis zu einem Gleichgewichtszustand, bei dem der Menge nach das Isopropylbromid überwiegt. Ähnlich hat ELTEKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1244 u. Diss. Charkow 1884) die Umwandlung des *Isobutylbromids* in *tertiäres Butylbromid* und des *Isoamylbromids* in *tertiäres Amylbromid* festgestellt, nimmt aber an, daß diese Umwandlungen vollständig, d. h. nicht umkehrbar verläuft, und daß der Mechanismus der Isomerisation als intramolekulare Umlagerung der Atome aufzufassen ist. Vf. weist nun nach, daß auch diese beiden Umwandlungen in gleicher Weise umkehrbar sind.

Nimmt man nun als Mechanismus dieser Rkk. Abspaltung u. Wiederanlagerung von HBr an, so folgt aus der Umkehrbarkeit, daß die Wiederanlagerung auch ent-

gegen der allgemein anerkannten Regel von MARKOWNIKOW verläuft, nach der das Halogen immer an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom tritt. Bei der erwähnten Umlagerung der Propyl- u. Butylbromide kann ein drittes Isomeres nicht auftreten, weil als Zwischenprod. nur je ein Propylen u. Butylen entstehen können. Beim Isomylbromid kompliziert sich der Vorgang, u. die genaue Untersuchung hat gezeigt, daß an dem Gleichgewicht alle vier theoretisch möglichen Bromide des Isopentans teilnehmen:



Die qualitative und quantitative Zus. des Systems ist unabhängig von der Konstitution des Ausgangsmaterials, immer entsteht ein Gleichgewichtssystem aller vier Isomeren mit demselben Kohlenstoffskelett. Hier muß man nun nicht nur eine Abweichung von der Regel von MARKOWNIKOW, sondern auch von der Regel von SAYZEW annehmen, nach der die Halogenwasserstoffabspaltung immer mit Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom erfolgt.

Vf. geht dann darauf ein, weshalb die genannten isomeren Umwandlungen bei viel niedrigerer Temperatur vor sich gehen als der Anfangstemperatur der Dissoziation der Bromide entspricht, und führt dies auf die katalysierende Wrkg. des Glases und des stets vorhandenen freien Bromwasserstoffs zurück.

Auch für die Dibromide $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$ ist der Charakter der Rk. im wesentlichen derselbe, wie bei den Monobromiden. Beim Erhitzen irgend eines Isomeren resultiert stets ein Gleichgewichtsgemisch, das alle theoretisch möglichen Isomeren mit demselben Kohlenstoffskelett enthält, doch entstehen diejenigen Isomeren, welche beide Bromatome an demselben Kohlenstoffatom enthalten, stets in sehr geringer Menge, so daß sie nur mit Mühe oder gar nicht isoliert werden können. Vf. vertritt schließlich die Ansicht, daß auch die Tautomerieerscheinungen in die gleiche Gruppe der umkehrbaren isomeren Umwandlungen gehören.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen des Isobutylbromids und des tertiären Butylbromids (bearbeitet von Wad. Tolstopjatow). Das Resultat ist schon in der Einleitung besprochen. 360 g tertiäres Butylbromid lieferte 44 g reines Isobutylbromid; 15 g des letzteren liefern so viel tertiäres Bromid, als 3,5 g Trimethylcarbinol entspricht. Als Nebenprodd. entstehen anscheinend Isodibutylbromid und ein Bromhydrin des Triisobutylens.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromisopentane (bearbeitet von E. Fritzmann). Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Das entstehende Gleichgewichtsgemisch enthält 75–80% tertiäres, 15–20% sekundäres, zusammen 3–4% der beiden primären Bromide und 1–2% höher siedende Nebenprodd., nämlich Dibromide und Tribromide.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen des Äthylbromids und des Äthylidenbromids (bearbeitet von N. Ssokownin und Shinewski). Beide Isomeren liefern bei 300–315° das gleiche Gemisch, in dem Äthylbromid vorherrscht. Als Nebenprodd. entstehen Bromäthyl und Tribromäthan.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Dibrompropane (bearbeitet von N. Ssokownin). Propylenbromid liefert bei 240–250° Bromacetal und ca. 2–3% Trimethylenbromid. Letzteres lieferte ein Gemisch von Propyl- u. Isopropylbromid, Propylenbromid und Tribrompropan. Bromacetal lieferte hauptsächlich Propylenbromid. Das dem Propionaldehyd entsprechende, noch unbekannte, Dibromid konnte nicht aufgefunden werden.

Gleichgewichts-isomerie beim Erhitzen der Dibromisobutane (bearbeitet von N. Ssokownin). Das dem Isobutyraldehyd entsprechende Dibromid konnte auch hier nicht isoliert werden. *Isobutylbromid* lieferte α - (soll wohl heißen β -? D. Ref.) *Methyltrimethylenbromid* neben tertiärem Butylbromid, Isobutylbromid u. Tribrombutan, u. ebenso gelang die Umkehrung der Hauptreaktion.

Gleichgewichts-isomerie beim Erhitzen der normalen Dibrombutane (bearbeitet von N. Ssokownin). *Äthyläthylenbromid* (*n-Butylbromid*) liefert *Dimethyläthylenbromid* (*Pseudobutylbromid*), und ein Gemisch beider liefert β - (soll wohl heißen α -? D. Ref.) *Methyltrimethylenbromid* u. *Tetramethylenbromid*.

Gleichgewichts-isomerie beim Erhitzen der Dibromisopentane (bearbeitet von L. Kutscherow). Als Ausgangsmaterial diente das *Trimethyläthylenbromid*. Dasselbe lieferte bei 180—185° neben Mono- und Tribrompentanen *Dimethyltrimethylenbromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, *Isopropyläthylenbromid* u. *Methyltetramethylenbromid*. Das andere biprimäre Bromid konnte nicht aufgefunden werden. Das Methyltetramethylenbromid, $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, zeigt den $K_{p11.5}$ 80—83° u. D_{40}^{20} 1,7225. Auch die Umkehrung der Rk. konnte nachgewiesen werden. (LIEBIGS Ann. 354. 325—89. 19/7. [2/4.] Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Louis Henry, *Über die strukturelle Beständigkeit des Äthylenoxyds*. Nach GRIGNARD reagieren die Organomagnesiumverbb. auf das Äthylenoxyd unter B. von primären Alkoholen. Da das Äthylenjodhydrin, $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{J}$, mit den Organozinkverbb. sekundäre Alkohole u. das Isobutylenoxyd mit CH_3MgBr den sekundären Isoamylalkohol bildet, so bezweifelte Vf. die Richtigkeit der GRIGNARDSchen Angabe, bestätigte sie aber, als er beim Einleiten von dampfförmigem Äthylenoxyd in eine äth. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. normalen primären *Butylalkohol*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp. 116—117°, und keine Spur von sekundärem Butylalkohol erhielt. — Vf. führt die strukturelle Beständigkeit des Äthylenoxyds — Ausbleiben einer Umlagerung in Acetaldehyd — auf die reichliche Ggw. von H im Mol. zurück. — Vf. wird im Anschluß hieran die Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Propylenoxyd u. s. Butylenoxyd studieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 154—56. [16/7.].)

DÜSTERBEHN.

Alexander Saizew, *Über die Einwirkung von Jodsinkallyl auf Anhydride einbasischer Säuren*. Die früher (Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. 26. 16) gemachte Beobachtung, daß Diallylmethylcarbinol in guter Ausbeute aus Jodsinkallyl u. Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Ä. entsteht, wird jetzt auf Anhydride anderer einbasischer SS. übertragen. Ein Gemisch von 1 Mol. Anhydrid u. 2 Mol. Jodallyl wird mit Ä. verd. und mit dem dreifachen der berechneten Menge angeästet, gewaschener und schwach geglühter Zinkspäne unter Eiskühlung in Rk. gebracht, nach mehreren Tagen mit W. u. verd. H_2SO_4 zers. und das Prod. mit alkoh. KOH gekocht. — *Diallylmethylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Aus Essigsäureanhydrid und Jodallyl mit Zink. Kp. 157—159° (Faden fast ganz im Dampf). D_{40}^{20} 0,862 58. — *Diallyläthylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$. Analog aus Propionsäureanhydrid. $K_{p755.5}$ 175—176° (Faden fast im Dampf), D_{40}^{20} 0,870 02. — *Diallylpropylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$. Analog aus Buttersäureanhydrid. Kp. 192—194°, D_{40}^{20} 0,864 12. — *Diallylisopropylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$. Analog aus Isobuttersäureanhydrid. $K_{p755.5}$ 187—188° (Faden fast im Dampf), D_{40}^{20} 0,872 59. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 98—104. 20/7. Kasan. Chem. Lab. von SAIZEW.)

POSNER.

B. Dionneau, *Unsymmetrische Derivate des Hexandiols-1-6; Heptamethylenglykol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 91; C. 1906. I. 443.) Glatter als durch Einw. von HBr auf die Diäther $\text{RO}(\text{CH}_2)_6\text{OR}$ verläuft die B. der Bromäther $\text{RO}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$ durch Behandlung von Hexandibromid-1-6 mit Na-Alkoholaten. So

entsteht aus je 1 Mol. des Dibromids u. Natriummethylats in Ggw. von Holzgeist u. Ä. Methoxybromhexan-1-6 in einer Ausbeute von 75%, einschließlich des nicht in Rk. getretenen Dibromids, neben etwas Dimethoxyhexan und einer gewissen Menge von Äthylenverb. *Methoxybromhexan-1-6*, farblose Fl. von schwachem Fruchtgeruch, $K_{p_{25}}$ 112°, D_{20}^{21} 1,194, erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung nicht. — Aus der Mg-Verb. dieses Bromäthers und Brommethyläther erhält man *Heptandioldimethylin*, $CH_3O \cdot (CH_2)_6 \cdot OCH_3$, welches durch HBr-Gas bei 100° in *Dibromheptan-1-7*, Fl., $K_{p_{25}}$ 156°, verwandelt wird. Aus diesem Dibromheptan u. Natriumphenolat entsteht das *Diphenoxyheptan* von SOLOMONINA, F. 53°, aus dem gleichen Dibromid u. Silberacetat das *Heptamethylendiacetin*, farblose Fl., Kp. 270°, D_{20}^{21} 1,01, erstarrt in einem Eis-Kochsalzgemisch nicht. Durch Dest. dieses Diacetins über Natronkalk erhält man das *Heptamethylenglykol* (*Heptandiol-1-7*), sehr dickliche Fl., $K_{p_{25}}$ 172°, Kp. 259°, erstarrt langsam zu stark hygroskopischen Krystallen, F. 19, ll. in W. und A., wl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 127—29. [8/7.])

DÜSTERBEHN.

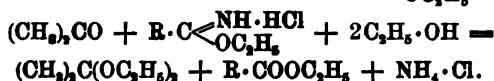
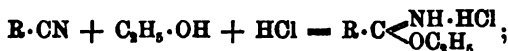
H. Gault, *Über eine neue Methode zur Darstellung der Aminoalkohole mit primärer Alkoholgegruppe*. Primäre Aminoalkohole mit sekundärer u. vor allem mit tertiärer Aminogruppe lassen sich durch Reduktion der korrespondierenden Aminoester mittels Na und A. nach dem Verf. von BOUVEAULT und BLANC darstellen. Studiert wurde die Rk. beim *Glykokolläthylester*, bei den *Benzyl-, Phenyl-, m- und p-Toluy-, Methylphenylaminoessigestern* und dem β -*Diäthylaminopropionsäureester*. Erhalten wurden diese Ester, mit Ausnahme des Glykokolläthers, durch Kondensation von Chloressigester, bezw. β -*Cläthyläthyläthylester* mit den korrespondierenden Aminen. — Glykokolläthylester reduziert sich nicht zum korrespondierenden A. reduzieren. — Diäthylaminoessigester liefert etwa 50%, Diäthylaminodithanol, Benzylaminoessigester ca. 20%, Benzylaminodithanol, Phenylaminoessigester 40—50%, Phenylaminodithanol, Methylphenylaminoessigester 30%, Methylphenylaminodithanol neben größeren Mengen von Monomethylanilin, Diäthylaminopropionsäureester 40%, Diäthylaminopropanol. — m- u. p-Toluylessigester bildeten sofort unl. Na-Verb., die der Reduktion völlig widerstanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 126—27. [8/7.])

DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Über die Konstitution der Organomagnesiumderivate*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 93; C. 1906. I. 907.) Von den Einwänden GRIGNARD (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 256; C. 1907. I. 1781) will Vf. nur den einen bezüglich der Einw. der Organomagnesiumverb. auf Äthylenoxyd gelten lassen. Um jedoch bei dieser Rk. eine gute Ausbeute an primärem A. zu erzielen, muß man dem Ä. verjagen und die Reaktionstemperatur erhöhen. Unter diesem Umständen ist die Rk. jedoch eine heftige und infolgedessen kein Beweismittel mehr für die Richtigkeit der von GRIGNARD verteidigten Konstitution der Organomagnesiumverb. Vf. ist der Ansicht, daß der einzige Anhänger der GRIGNARDESCHEN Konstitutionsformel GRIGNARD selbst sei, nachdem sich auch TSCHELINZEW neuerdings bezüglich der tertiären Amine seinen (Vfs.) Anschauungen angeschlossen habe. — Vf. berichtigt bei dieser Gelegenheit einen Druckfehler (hydrate anstatt hydrate d'ammonium) in seiner Abhandlung (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 94; (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 610—12. 20/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

H. Reitter und Edgar Hess, *Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthoester*. Im Referat auf S. 683 muß es im dritten Satz heißen: Die Synthese dieser Verb. wurde, nachdem Vers. zur Kondensation von Ketonen mit freiem Orthoameisensäureester fehlgeschlagen waren, mit aus dem betreffenden Iminoätherchlorhydrat und A. nascerendem Orthoessig- und Orthophenyl-

essigester bewerkstelligt; diese Methode bietet den Vorteil, daß man an Stelle der von CLAUSEN benutzten wasserfreien Blausäure die weit bequemer zu handhabenden Nitrile, $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, anwenden kann:



STELZNER.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Direkte Hydrierung der aliphatischen Isocyanide*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 135.) Nachzutragen ist folgendes. *Methylbismethoxythylamin*, Kp. 54–56°; Oxalat, F. gegen 166° unter Zers. — Kupfer reagiert in der gleichen Weise wie Nickel, aber bedeutend langsamer, als dieses. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 612–15. 20/6.) DÜSTERB.

B. L. Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung von organischen, dicarboxylierten Säuren. Korksäure*. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 574; C. 1906. II. 321.) Während die niederen Glieder der Oxalsäurereihe bei der elektrolytischen Zers. leicht KW-stoffe liefern, lassen sich diese beim Ansteigen der C-Ketten kaum nachweisen, die Rkk. werden immer komplizierter, und sekundäre Prodd. treten in den Vordergrund. Zur Darst. von Korksäure wurde Ricinusöl nach der etwas abgeänderten Methode von ETAIX (Ann. Chim. et Phys. [7] 9. 384) mit HNO_3 , D. 1,25–1,35, mehrere Stunden unter mechanischem Rühren erhitzt. (Ausbeute etwa 15% des Öles.) Bei der Zers. der S. in Form des Dikaliumsalzes wurden im Mittel etwa 78% H, 15,5% CO_2 , 4% O, 0,5% CO, 1% von Br absorbierbare u. ganz geringe Mengen von durch Br nicht absorbierbaren, flüchtigen, organischen Prodd. erhalten. Aus 800 g Korksäure wurden 30 ccm eines Öles gewonnen, das ungesättigte Verb. enthält. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 79–84. 7/7. Mailand. Organ.-chem. Lab. d. Höheren Agrikulturschule.) ROTH-Cöthen.

B. L. Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung von dicarboxylierten, organischen Säuren. Korksäure*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Das bei der Elektrolyse des Dikaliumsalzes der Korksäure erhaltene Öl besteht aus einem Hexylenalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, D⁹⁰. 0,859, Kp. 160°, offenbar einem Gemenge von Isomeren, einer auch nicht rein erhaltenen ungesättigten Säure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, dem Lacton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, einer Oxyssäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, neutralen Verb. mit Aldehydfunktion, sowie aus Keto- u. Aldosäuren. Bestüglich der Einzelheiten der Trennung dieser weiter noch nicht identifizierten Rk.-Prodd. und der vom Vf. versuchten Erklärung ihrer B. sei auf das Original verwiesen. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 139–44. 21/7.) ROTH-Cöthen.

G. Favrel, *Einwirkung der Diaschloride auf die γ -Chloracetessigester*. Trägt man 15,5 g γ -Chloracetessigsäureäthylester in eine mit 150 ccm 20%ig. Na-Acetat-lösung, versetzte 0° k. Diazobenzollsg. aus 9,3 g Anilin, 25 ccm HCl, 100 ccm W. u. 100 ccm n. NaNO_2 -Lsg. ein, so scheidet sich ein gelber, flockiger Nd. ab, der aus A. in gelben Nadeln vom F. 92–93° krystallisiert u. das *Phenylhydrason-3 des Chlor-1-butandion-2-3-säureäthylesters* vorstellt:



Durch längere Einw. einer mit Soda alkal. gemachten Diazobenzollsg. geht dieser Körper in *Diphenylformasylläthylformiat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}(\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,

F. 117—118°, über. — Auf analoge Weise wurden erhalten: das *o*- u. *p*-Tolylhydrason-3 des Chlor-1-butandion-2,3-säureäthylesters, gelbe Nadeln, F. 121—122°, wl. in A., bezw. orangefarbenes Krystallpulver, F. 96—97°, l. in A., u. das Phenylhydrason-3, bezw. das *o*- und *p*-Tolylhydrason-3 des Chlor-1-butandion-2,3-säuremethylesters, F. 126—127°, bezw. 158—159°, bezw. 139—140°. — Vgl. hierzu die Einw. des α -Chloracetessigesters, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1312; C. 1902. II. 187. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 194—96. [16/7.]) DÜSTERRECH.

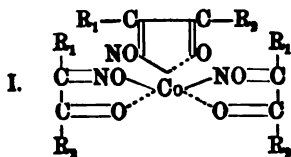
Paul Sabatier und A. Mailhe, *Direkte Hydrierung der substituierten Oximide*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 615—18. 20/6. — C. 1907. II 42) DÜSTERRECH.

Henri Demierre u. Marcel Duboux, *Studium der Reaktion zwischen Bariumsulfoeyanid und Bromessigsäure in Acetonlösung*:

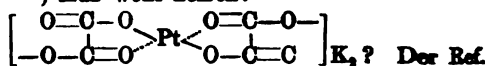


(Forts. von DUTOIT u. DEMIERRE, Journ. de Chim. physique 4. 565; C. 1907. I. 468.) Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit war zur Verfolgung dieser Rk. nicht verwendbar. BaBr₂ ist in Aceton unl.; deshalb konnte der Fortgang der Rk. gemessen werden durch Ausfällen des Ba in der filtrierten Lsg. mit H₂SO₄. Die Rk. ist eine Rk. zweiter Ordnung. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist im Mittel 2,52. Die Konstanten der Geschwindigkeit wachsen, wenn die Anfangskonzentrationen abnehmen; das scheint das Vorliegen einer Ionenkatalyse anzuzeigen. (Journ. de Chim. physique 5. 340—43. 31/7. Lausanne. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUPF.

L. Tschugajew, *Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen*. (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 153; C. 1907. I. 1178.) Von den Nickelverbb. der Diaminreihe des Trimethyldiamins hat Vf. außer dem schon beschriebenen Rhodanid, [Ni·2Tr](SCN)₂, noch das II. Sulfat, [Ni·2Tr]SO₄, dargestellt, das ebenfalls bläulichviolett ist. Mit überschüssigem Trimethyldiamin entsteht das unbeständige rötlichviolette Sulfat der Triaminreihe. Es existiert auch ein beständiges Derivat der Base [Ni·3Tr](OH)₂, nämlich das Chloroplatinat, [Ni·3Tr]PtCl₄, das aus einer wss. NiCl₂-Lsg. mit überschüssigem Trimethyldiamin bei nachträglichem Zusatz von K₂PtCl₆ entsteht. Auch Platin- u. Palladiumverbb. des Trimethyldiamins hat Vf. dargestellt u. sehr beständig gefunden. Es konnten Vertreter der Reihen [Pt·Tr]Cl₄, [Pt·2Tr]Cl₄ und [Pt·2Tr]PtCl₄ isoliert werden. — Ähnlich wie das Trimethyldiamin verhält sich 2,4-Diaminopentan. Die beiden stereoisomeren Modifikationen (vergl. HARRIES, HAGA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1193) verbinden sich mit Nickelsalzen im Verhältnis 1 Nickel : 2 Mol. Amin. Hierbei zeigte sich ein neuer Fall von Stereoisomerie bei Komplexverbb.



¹⁾ Muß wohl heißen:



Es hat sich gezeigt, daß alle α -Nitrosoketone beständige, elektrolytisch nicht dissoziierbare Verbb. mit Kobalt- und Eisensalzen bilden. So wurde aus Benzilmonooxim eine bräunlichrote, schön krystallisierende Verb., Co(C₆H₅·CO·CNO·C₆H₅)₂, erhalten. Dem dreiwertigen Co-Atom muß hierbei nach Analogie die Koordinationszahl 6 zukommen, die 3 Mol. Oxim müssen also sechsmal mit dem

Kobaltatom in Verb. treten. Dies ist aber nur unter Ringschluß u. Betätigung von Nebenvalelsen möglich. Vf. schlägt die Konstitutionsformel I. vor. Die B. ähnlicher Komplexe kann auch bei anderen Metallverb. angenommen werden, so läßt sich die Konstitution des komplexen *Platosocalsäuresalzes* $[Pt(C_2O_4)_2]K$, durch die Formel II. darstellen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 88–93. 20/7. Moskau. Lab. d. Kaiserl. techn. Hochschule.)

POSNER.

Paul Woog, *Über die direkte Oxydation des Toluols durch Katalyse*. Zunächst benutzte Vf. einen sehr energischen Katalysator, welcher durch Imprägnieren von Meerschaumstückchen mit einem Platinsalz, Reduktion des letzteren u. sorgfältiges Auswaschen hergestellt worden war. Wurde durch eine Röhre, in welcher sich dieser Katalysator befand, ein mit Toluoldampf beladener Luftstrom geleitet, so wurde, sumal wenn man die Rk. durch gelindes Erhitzen der Röhre an einem Punkte einleitete, das Toluol unter Glüherscheinungen vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Wurde die Röhre gekühlt, so unterblieb jede Rk. — Weiter wurden als Kontaksubstanz Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Manganoxyd, besw. mit diesen Oxyden imprägnierte Bimssteinstücke verwandt. In Ggw. von Eisenoxyd wurde die größte Menge von Benzaldehyd gebildet, wenn die Röhre auf 280° und das Toluol auf 90° erhitzt wurde, und der Luftstrom kein so schneller war. Oberhalb 280° geriet das Eisenoxyd ins Glühen, u. es trat Abscheidung von kohlehaltigen Prodd. ein. NiO lieferte unter den gleichen Versuchsbedingungen von 150° an gleichfalls Benzaldehyd; oberhalb 230° bildeten sich gleichzeitig geringe Mengen von phenolartigen Verb. Bei 270° begann das NiO zu glühen. In Ggw. von Kupferoxyd entstand zwischen 180 und 260° ebenfalls eine gewisse Menge von Benzaldehyd, der größte Teil des Toluols wurde indessen völlig verbrannt. Oberhalb 250° geriet das CuO ins Glühen. Durch Mangandioxyd wurde das Toluol vollständig verbrannt. Kohlenstoff in Form von Koksstückchen lieferte von 250° ab eine geringe Menge von Benzaldehyd, während in der Hauptsache das Toluol zu Benzoesäure oxydiert wurde. Bei 370° war die B. dieser S., ohne daß Glüherscheinungen auftraten, eine reichliche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 124–26. [8/7*].)

DÜSTERBEHN.

Robert Howson Pickard u. Joseph Kenyon, *Die Reaktion zwischen Organomagnesiumhalogeniden und Nitroverbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) *Aromatische Nitrokörper* reagieren sehr lebhaft mit *magnesiumorganischen Verb.* in Ä. *p-Nitrotoluol* bildet so eine amorphe gelbe Verb. unbekannter Zus., aus welcher durch Einw. von Säuren hauptsächlich *p-Nitrosotoluol*, *p-Tolylhydroxylamin*, *pp'-Asotoluol* (wohl ein sekundäres Prod. aus den beiden ersten Substanzen) u. *p-Toluidin* entstehen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 153. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

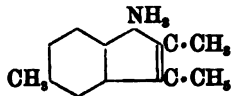
R. Ciusa, *Über die aromatischen Nitroderivate*. (Forts. von Atti R. Acc. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 238; 16. I. 409; C. 1906. II. 1249; 1907. I. 1537.) *Pikrylchlorid* liefert mit *Acetonasin* unter Freiwerden von einem einzigen Mol. Aceton das *Trinitrophenylhydrason* des Acetons ohne weitere Einw. auf dasselbe. Dagegen reagiert es ziemlich leicht mit Dinitro- und Mononitrophenylhydrason des Acetons unter B. von *2,4,6,2',4'-Pentanitro-*, besw. *2,4,6,4'-Tetranitrohydrasobenzol*. *1,2,4-Chlordinitrobenzol* liefert analog wie Pikrylchlorid mit Benzal-, Acetonasin, sowie mit Bensylidenanilin die *Dinitrophenylhydrasone* von *Benzaldehyd*, *Aceton* und *Dinitrophenylamin*.

Experimenteller Teil. *Trinitrophenylhydrason des Acetons*, $(NO_2)_3C_6H_2NHN:C(CH_3)_2$. B. Beim 2-std. Kochen einer alkoh. Lsg. von Acetonasin (1 Mol.) mit einer alkoh. Lsg. von Pikrylchlorid (2 Mol.) am Rückflußkühler. Gelbe, nadel-

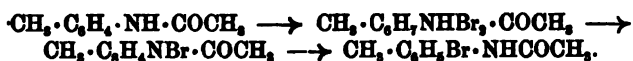
73*

förmige Krystalle, F. 130°. — *2,4,6,2',4'-Pentanitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_5O_8N_4$. B. Beim Kochen von 3,65 g Dinitrophenylhydrazon des Acetons in sehr wenig A. mit einer konz. alkoh. Lsg. von Pikrylchlorid am Rückflußkühler. Gelbe, mikroskopische Tafeln, F. 226° unter Zers., swl. in A., l. in Aceton, Eg. und Essigester. Die Legg. färben sich auch mit nur etwas Alkali dunkelviolet, weshalb man beim Umkrystallisieren zweckmäßig etwas Essigsäure zur Lsg. fügt. — *2,4,6,4'-Tetranitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_5O_8N_4$. B. Bei 2-stdig. Kochen äquimolekularer Mengen von Pikrylchlorid und p-Nitrophenylhydrazon des Acetons in konz. alkoh. Lsg. am Rückflußkühler. Gelbe, nadelförmige Krystalle (aus wenig Essigester durch überschüssigen A.), F. 210°, wl. in den gewöhnlichen Solvensien, ll. in w. Aceton, Eg. und Essigester; seine Legg. färben sich mit Alkali dunkel. — *Acetaldasin* gibt mit Pikrylchlorid neben Acetaldehyd eine Cl-haltige Verb., F. 123°. — *Dinitrophenylhydrazon des Acetons*. B. Bei 2-std. Kochen äquimolekularer Mengen von Acetalasin und Dinitrochlorbenzol in wenig A. am Rückflußkühler. Gelbe, nadelförmige Krystalle, F. 128°. — *Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds*. B. Bei 6-stdig. Kochen äquimolekularer Mengen von 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Benzalasin in wenig A. Gelbe, nadelförmige Krystalle, F. 203–204°. — *2,4-Dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_8NHC_6H_4(NO_2)_2$. B. Bei 2-std. Kochen konz. alkoh. äquimolekularer Legg. von 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Benzylidenanilin am Rückflußkühler. Rotes Krystallpulver (aus A.), F. 156°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 133–38. 21.7. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Richard, *Einwirkung der Halogenderivate der Ketone auf einige aromatische Amine*. Nach VLADESCO (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6. 826) entsteht bei der Einw. von α -Chlormethyläthylketon auf Anilin und Methylanilin in der Hitze Pr-2,3-Dimethyl-, bzw. Pr-1,2,3-Trimethylindol. Alle anderen Chlorketone sollen sich ausgiebig an diesen Rkk. beteiligen können. Wie Vf. gefunden hat, entstehen jedoch bei der Einw. von 1 Mol. Monochlor- oder Monobromacetone auf 2 Mol. Anilin oder Toluidin bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur die Amine $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, bzw. $C_{10}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, neben Anilin, bzw. Toluidinchlorhydrat. Diese Amine sind kastanienbraune Ndd. — Bei einer Wiederholung der Versuche von VLADESCO erhielt Vf. aus α -Chlor- oder α -Brommethyläthylketon und Anilin, bzw. p-Toluidin das bereits von VLADESCO dargestellte Pr-2,3-Dimethylindol u. ein Isomeres des Pr-1,2,3-Trimethylindols, das *Ba-3-Methyl-p-2,3-dimethylindol* von nebenstehender Konstitution. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 129 bis 131. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.



Julius Berend Cohen und William Ernest Cross, *Der Mechanismus der Bromierung von Acylaminoverbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der gewöhnlichen Bromierung von Acylaminoverbb. in Eg. entsteht das kernsubstituierte Prod. beim Eingießen in W. aus einem zuerst gebildeten krystallinischen Körper. Dieses Zwischenprod. konnte beim *Aceto-p-toluidid* isoliert werden; es bildet gelbe Nadeln und enthält 2Br. Im trockenen Zustande ist es sehr unbeständig und geht allmählich unter Austritt von Br wieder in das Ausgangsmaterial über; dasselbe Resultat wird viel schneller erhalten, wenn man die äth. Lsg. des Dibromids mit Quecksilber oder trockenem K_2CO_3 schüttelt. Bringt man aber das Bromid in W., oder schüttelt es mit Pyridin, so wird HBr abgespalten und *2-Bromaceto-p-toluidid* in quantitativer Ausbeute gebildet. Der Prozeß verläuft wahrscheinlich nach dem Schema:



(Proceedings Chem. Soc. 23. 148. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Martha Annie Whiteley, *Studien in der Barbitursäurereihe. I. 1,3-Diphenylbarbitursäure und einige gefärbte Derivate.* (Kurses Ref. über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 1404.) I. Synthese von 1,3-Diphenylharnsäure. 1,3-Diphenylbarbitursäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, entsteht aus 34 g Malonylchlorid und 55 g s. Diphenylharnstoff bei 4-stdg. Kochen mit 150 ccm trockenem Chlf. oder aus 10 g Malonsäure u. 20 g s. Diphenylharnstoff bei 6-stdg. Kochen mit 100 ccm trockenem Chlf. in Ggw. von 30 g Phosphoroxchlorid, farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 238°, ll. in organischen Mitteln außer Ä., PAe. Acetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{COCH}_3$, F. 150°. — 5-Isonitroso-1,3-diphenylbarbitursäure (Diphenylviolursäure), $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, aus 1,3-Diphenylbarbitursäure, in trockenem Chlf. gel., u. 1 Mol. Äthylnitrit in 44%ig. alkoh. Lsg. bei zweitägigem Stehen in einem geschlossenen Gefäß, farblose Nadeln aus A., welche bei 200° rot werden, F. 227° (Zers.), ll. in organischen Mitteln außer Ä. $\text{K} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus äquivalenten Mengen KOH und S. in A., purpurfarbene Prismen aus konz., wss. Lsg. FeSO_4 färbt die wss. Lsg. des K-Salzes tief blau. Suspendiert man das K-Salz in 30%ig. KOH, so wird es zers.; beim Ansäuern der Lsg. scheidet sich Isonitromalonamid (Journ. Chem. Soc. London 83. 24; C. 1903. I. 441) ab. Piperidinsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, rosarote Nadeln aus A. und W., F. 218° (Zers.). Anilinsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, purpurfarbene Schuppen oder Nadeln, unl. in A., wird durch W. dissoziiert. Acetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{COCH}_3$, durch Einw. von Acetylchlorid auf die Violursäure in Eg., farblose Prismen, F. 245° (Zers.), unl. in A., Methylalkohol, Bzl., l. in anderen organischen Fl. — 5-Amino-1,3-diphenylbarbitursäure (1,3-Diphenyluramid) entsteht durch Reduktion von 4 g der Violursäure mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1,94) bei -15°; man entfärbt die Mischung mit Phosphoniumjodid und etwas W., läßt über Natronkalk eindunsten und löst das erhaltene Jodid, krystallinische Knötchen, in W., wobei es schnell dissoziiert wird; es bildet farblose Nadeln aus A., F. 97°, welche an der Luft sehr schnell rot werden. — 1,3-Diphenylpseudoharnsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, aus 1 Mol. des Uramils u. 1½ Mol. Kaliumcyanat beim Erwärmen in wss. Lsg. u. Ansäuern der entfärbten, abgekühlten Lsg. mit HCl, farblose Nadeln, F. 217° (Zers.), unl. in A., Essigester, W., l. in Eg. — 1,3-Diphenylharnsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, aus 4 g der Pseudoharnsäure beim 6-stdg. Erwärmen mit 60 g 25%ig. HCl, Nadeln aus A. und W., welche erst über 306° schm., l. in Na_2CO_3 .

II. Kondensation von 1,3-Diphenylbarbitursäure mit Aldehyden und Dichlorketonen. Die bei diesen Kondensationen entstehenden Verbb.



hängt es von der Natur von R und R' ab, ob sie farblos oder gefärbt sind. (Vgl. das analoge Verhalten der Fulgide, STOBBE, LIEBIGS Ann. 349. 333; C. 1906. II. 1762.) 1,3-Diphenyl-5-benzalbarbitursäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, aus 1 Mol. der Barbitursäure und 1½ Mol. Benzaldehyd beim Kochen in A., gelbe Nadeln, F. 214°, unl. in Methylalkohol, Ä., PAe., CCl_4 , wl. in A., ll. in anderen organischen Fl.; beim Eindampfen der Lsg. in Essigester, Aceton oder A. hinterbleibt ein Gemisch gelber und farbloser Nadeln, welche ebenfalls bei 214° schm. — 1,3-Diphenyl-5-benzylbarbitursäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, aus der Benzalverb. bei der Reduktion mit Zinkstaub u. sd. Eg., glänzende Prismen aus CCl_4 oder aus Bzl. + PAe., F. 140–145°, sl. in

organischen Mitteln außer PAe. und CCl_4 . — *1,3-Diphenyl-5-cinnamalbarbitursäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$, orangegelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 268° (Zers.), ll. in Eg., Tolol, k. Chlf., unl. in anderen Mitteln; wird durch Zn u. Eg. zu einer farblosen S. reduziert. — *1,3-Diphenyl-5-diphenylmethylenbarbitursäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$, aus der Barbitursäure beim Kochen mit 1,7 Mol. Benzophenondichlorid in Ggw. von etwas trockenem Chlf., tiefgelbe Prismen aus w. Chlf. durch k. A. abgeschieden, F. 264°, l. in den gewöhnlichen Mitteln außer A. und PAe.; wird bei längerem Kochen mit A. oder Eg. rückwärts gespalten. — *1,3-Diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure*, aus letzterer Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub u. sd. Eg. dargestellt, bildet farblose Prismen aus h. Chlf., durch A. abgeschieden, F. 205–206°, l. in organischen Fl. außer CCl_4 , Ä., PAe.

III. Kondensation von 1,3-Diphenylbarbitursäure oder ihrer 5-Alkylderivate mit aromatischen Diazoniumchloriden. Zur Durchführung dieser Kondensationen fügt man die verd. Lsg. eines Diazoniumchlorids langsam zur alkal. Lsg. der Barbitursäure. Bei Anwendung der 1,3-Diphenylbarbitursäure selbst entstehen Hydrazone des 1,3-Diphenylalloxans, welche dieselben Eigenschaften haben wie die Prodd. der Einw. von a. disubstituierten Hydrazinen auf 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure, während 5-alkylierte Verb. mit Diazoniumsalzen Azokörper geben, welche beim Kochen mit A. und HCl gespalten werden. Einige Hydrazone des 1,3-Diphenylalloxans zeigen dynamische Isomerie, denn sie existieren in zwei durch Farbe und Krystallform unterschiedenen Modifikationen. *1,3-Diphenylalloxanphenylhydrazone*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_4$, gelbe Nadeln aus A. + Chlf., F. 265° (Zers.), l. in organischen Mitteln außer A., Methylalkohol, Ä., CCl_4 , PAe., wird durch Zinkstaub und Eg. ohne B. von Anilin reduziert. — *1,3-Diphenylalloxan-p-nitrophenylhydrazone*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_5$, gelbe Prismen mit rotem Schimmer aus Eg., F. 274° (Zers.), l. in organischen Mitteln außer A., Ä., PAe., CCl_4 . — *5-Benzalazo-1,3-diphenyl-5-benzylbarbitursäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$, hellgelbe Prismen aus Chlf. + A., F. 170 bis 171° (Zers.), wl. in A., Methylalkohol, unl. in Ä., PAe., CCl_4 , l. in anderen Mitteln; wird durch Kochen mit A., mit $\frac{1}{6}$ Volumen konz. HCl vermisch, in 1,3-Diphenyl-5-barbitursäure, Phenol u. Stickstoff gespalten; bei der Reduktion mit Zn u. Eg. entstehen neben der entsprechenden Barbitursäure Anilin u. Ammoniak. — *5-p-Nitrobenzalazo-1,3-diphenyl-5-benzylbarbitursäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_5$, hellgelbe Prismen oder Büschel gelblicher Nadeln aus A. + Chlf., F. 181–182° (Zers.), l. in organischen Fl. außer Ä. u. PAe.; wird langsamer durch A. u. konz. HCl hydrolysiert als die vorhergehende Verb., verhält sich aber bei der Reduktion wie diese. — *5-Benzalazo-1,3-diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure*, hellgelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 160° (Zers.), wird beim Umkrystallisieren zu 1,3-Diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure zers. — *5-p-Nitrobenzalazo-1,3-diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_5$, kanariengelbe Prismen aus k. Chlf. durch Zusatz von Methylalkohol, F. 175° (Zers.), in der Kälte ll. in organischen Fl. außer PAe., scheidet sich beim Erwärmen aus Methylalkohol ab; Zn u. Eg. reduzieren zur entsprechenden Barbitursäure.

IV. Kondensation von Phenylhydrazin und seinen β -Substitutionsprodukten mit 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure. *5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_2$, entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. der Barbitursäure mit 2 Mol. Brom in Eg., lange, farblose Prismen mit 1 Mol. Benzol aus Bel., das erst bei 152° austritt; die benzolfreie Substanz schm. bei 160°, ll. in organischen Mitteln außer PAe. *1,3-Diphenylalloxanphenylhydrazone*, aus der Dibromverb. beim Erwärmen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Phenylhydrazin in Eg. (s. oben). — *1,3-Diphenylalloxanphenylmethylhydrazone*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_4$, aus 1 Mol. a. Phenylmethylhydrazin u. der w., alkoh. Lsg. der Dibromverb., orangerote Prismen der stabilen Form aus A. + Chlf., F. 175° (Zers.), deren Mutterlange beim Eindampfen gelbe Nadeln der labilen Form

vom selben F. liefert. — *1,3-Diphenylalloxandiphenylhydrason*, $C_{22}H_{22}O_8N_4$, hellgelbe Nadeln der stabilen Form aus roten Lsgg., F. 254–255° (Zers.), ll. in Eg., Chlf., Bzl.; die rote Farbe der Lsgg. deutet auf die Existenz einer labilen Form; einmal wurden neben den gelben Nadeln rote Prismen beobachtet, die bei 200° gelb wurden und bei 252° (Zers.) schm. — *1,3-Diphenylalloxanphenylbensylhydrason*, $C_{29}H_{28}O_8N_4$, aus 1 Mol. Phenylbensylhydrasinchlorhydrat und 1 Mol. der Dibromverb. in w. Methylalkohol, unl. in Ä., PAe., CCl_4 , ll. in anderen organischen Fl. mit tiefroter Farbe; aus diesen Lsgg., abgesehen von Bzl. u. Toluol, scheiden sich rote Prismen der labilen Form, F. 130° (Zers.) ab; die Lsg. in Bzl. wird beim Abkühlen gelb und liefert hellgelbe Nadeln der stabilen Form, welche bei 120° rot werden und bei 130° (Zers.) schm.; aus Toluol erhält man ein Gemisch beider Formen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 180. 29/6. 203.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1330–50. Juli. South Kensington. London. Royal College of Science.) FRANZ.

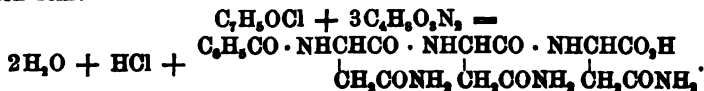
Frederick Daniel Chattaway, *Die Oxydation von Hydrasinen durch elementaren Sauerstoff*. Hydrasine der Formel: $R \cdot NH \cdot NH_2$, wo R eine cyclische Gruppe ist, werden durch freien O leicht oxydiert; diese Rk. wird durch Alkalien wesentlich beschleunigt. Bei dem *Phenylhydrasin*, im dreifachen Gewicht 4-n. alkoh. KOH gel., verläuft die Rk. so schnell, daß die Fl. von der N-Entw. aufschäumt, sobald der Luftsauerstoff Zutritt findet. Der Prozeß scheint allgemein zu sein u. verläuft fast quantitativ nach der Gleichung:



nur in ganz geringer Menge werden Diphenylderivate und rotgefärbte Prodd. gefunden. *p-Bromphenylhydrasin* wird mit geringerer Geschwindigkeit zu Brombenzol oxydiert, noch langsamer verläuft die Oxydation von *o*- u. *p-Tolylhydrasin*. α - u. β -*Naphthylhydrasin* werden ebenfalls in Naphthalin übergeführt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 183. 29/6; Journ. Chem. Soc. London 91. 1323–1330. Juli.)

FRANZ.

Takaoki Sasaki, *Ein Benzoylpolypeptid des Asparagins*. Bei der Einw. von *Bensoesäureanhydrid* auf *Aminosäuren* hat Vf. beobachtet, daß *Alanin* mit *Bensoesäureanhydrid* bei 130° eine Substanz liefert, die mit Alkali u. Kupfersalzlsg. eine rote Färbung vom Typus der Biuretrk. gibt, weshalb die Vermutung berechtigt ist, daß ein Zusammentritt von mehreren Alaninmolekülen unter B. eines *Polypeptids* erfolgt ist. Ein ähnliches Polypeptid, $C_{19}H_{24}O_8N_4$, entsteht aus *Asparagin*, wenn man 10 g feines Pulver mit 10 g Kieselgur und 50 g *Bensoesäureanhydrid* 5 Stdn. lang auf 110° erhitzt, und dürfte, da es sich weder mit Benzoylchlorid, noch mit Benzolsulfochlorid u. Naphthalinsulfochlorid kondensiert, nach folgender Gleichung entstanden sein:



Das blaßgelbe, nicht hygroscopische Pulver bläht sich bei 185° auf und zers. sich bei 210° unter Braunfärbung; wl. in k. W., sl. in verd. Ä., ll. in wasserhaltigem Aceton, unl. in PAe., Chlf. und Bzl., l. in Essigsäure, verd. Mineralsäuren, Laugen und NH_3 . Die Lsg. in W. reagiert neutral; die Substanz ist fälschbar durch Mercurinitrat, Ammoniak Eisenalaun, basisches Bleiacetat u. Gerbsäure, nach dem Ansäuern durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure; die alkal. Lsg. gibt mit Oulsgg. purpur- bis violettrote Färbung. Charakteristisch ist die Neigung, sich in mkr. Kugeln oder Tropfen und daraus zusammengesetzten Häuten auszuscheiden, auffallend auch die Aussalzbareit aus wss. Lsgg. durch Ammonium- u. Zinksulfat;

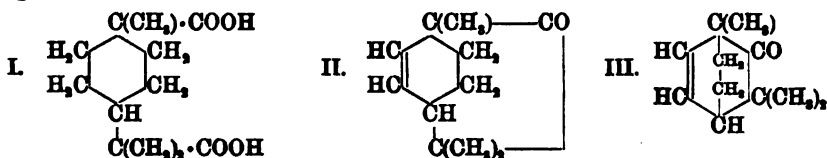
beides weist auf *Albumosen*charakter hin. Daß es in wasserhaltigem A. viel leichter l. ist als in W. oder absolutem A. allein, erinnert an Protalbumose aus Fibrin. — Die Entstehung dieses Polypeptids zeigt, daß Asparagin große Neigung hat, Peptidketten zu bilden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 120—22. Juni. Straßburg, Physiol.-chem. Inst., u. Tokio.) BLOCH.

John Joseph Sudborough u. Gwilym Williams, *Die Anlagerung von Brom an die α - und β -Chlor- und Bromsintelsäuren und ihre Methylester*. Die Additionsprodd. von Brom und α - und β -Brom- und Chlorsintelsäuren und ihrer Methylester wurden untersucht, um festzustellen, ob in jedem Falle die α - oder β - und die stereoisomere Alloverb. dasselbe Dibromid liefern. Die Addition von Br zu den α -Verb. erfolgt im Dunkeln nur schwierig; im Tageslicht geben beide α -Bromsäuren dieselbe $\alpha\alpha\beta$ -Tribrom- β -phenylpropionsäure, F. 151—152°; der entsprechende Methylester schm. bei 47—48°. — Die beiden β -Bromsäuren verbinden sich im Dunkeln und im Licht mit Br zur selben $\alpha\beta\beta$ -Tribrom- β -phenylpropionsäure, F. 146—147°; Methylester, F. 42—43° (Zers.). — Die α -Chlorsäuren verbinden sich nur im Tageslicht mit Br, wobei ein Gemisch zweier Dibromide entsteht, das noch nicht zerlegt werden konnte; die beiden β -Chlorsäuren vereinigen sich leichter mit Br unter B. derselben β -Chlor- $\alpha\beta$ -dibrom- β -phenylpropionsäure, F. 143—144° (Zers.). (Proceedings Chem. Soc. 23. 146. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

John Joseph Sudborough u. John Thomas, *Die Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen. I. Teil*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 22. 318; C. 1907. I. 411.) Die Additionsgeschwindigkeit von Brom an verschiedene *Olefin*säuren wurde bei 15° in CCl_4 bestimmt. Sonnenlicht bewirkt eine Beschleunigung der Rk. Aus dem Verhalten der untersuchten SS.: *Zimtsäure, Crotonsäure, Phenylacetylcrotonsäure, Undecylensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, β -Äthylacrylsäure, Äthylidenpropionsäure und Allylessigsäure* geht hervor, daß die Addition des Br in der $\alpha\beta$ -Stellung im Dunkeln nur langsam erfolgt, während andere Säuren das Br unter denselben Bedingungen mit großer Geschwindigkeit aufnehmen, so daß die Rk. in wenigen Minuten beendet ist. Auf diesem Unterschied läßt sich ein Verf. zur Erkennung $\alpha\beta$ -ungesättigter SS. gründen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 147. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

A. Wahl u. A. Meyer, *Über den Hexahydrobenzoesäureäthylester*. Durch die Mitteilungen von ZELINSKY und SCHWEDOFF (S. 698) veranlaßt, berichten Vf. über die bisherigen Resultate ihrer in der gleichen Richtung unternommenen Vers. — Die als Ausgangsmaterial dienende *Hexahydrobenzoesäure* stellten Vf. aus Cyclohexanol dar, indem sie dieses in Cyclohexylbromid und darauf in Cyclohexylmagnesiumbromid verwandelten und letzteres mit trockener CO_2 behandelten. Das *Cyclohexylbromid*, Kp_{22} . 65°, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Cyclohexanol mit einem geringen Überschuß von rauchender HBr auf dem Wasserbade in einer Ausbeute von 75% erhalten. — Die Kondensation der Hexahydrobenzoesäure- und Essigsäureester in Ggw. von Na liefert nur mäßige Ausbeuten an *Hexahydrobenzoesäureäthylester*, Kp_{22} . 140—143°, bezw. *Hexahydrobenzoesäuremethylester*, Kp_{22} . 140—141°. Diese Ester besitzen einen sehr anhaftenden, in verd. Zustände an Leder erinnernden Geruch, reagieren mit Hydrasinhydrat unter B. von 3-Cyclohexylpyrasolon-5, $\text{C}_8\text{H}_{11}\cdot\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, weiße Blättchen, F. 244—245° (Hg-Bad) und bilden beim Schütteln mit wss. Kupferacetatlag. krystallinische Kupfersalze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 192—94. [16/7.].) DÜSTERBEHN.

Ph. Barbier u. V. Grignard, *Über die Menthandicarbonsäure-1,8 und über ein neues dicyclisches Keton*. Mg reagiert leicht mit der äth. Lag. des Dipentendichlorhydrats, wenn man die Rk. durch etwas C_4H_9Br einleitet, unter B. von einer Di- und 2 Monomagnesiumverbb., sowie einer größeren Menge eines bei $171-175^\circ$ sd. KW-stoffs, in dem anscheinend Dipenten vorliegt. Bei der Einw. von CO_2 auf das Gemisch der 3 Organomagnesiumverbb. entstehen eine zweibasische und 2 einbasische, ungesättigte SS., von denen die erstere der äth. Lag. durch $NaHCO_3$ entzogen werden kann, während die einbasischen SS. nur von verd. Natronlauge aufgenommen werden. Die zweibasische S. ist die *Menthandicarbonsäure-1,8* (I.), welche in ihren beiden stereoisomeren Formen isoliert werden konnte. Die *cis-Modifikation* bildet ein mikrokristallinisches, in k. W. unl., Pulver vom F. 192° (Hg-Bad), die *cis-trans-Modifikation*, welche in geringerer Menge entsteht, ein in W. leichter l. Krystallpulver vom F. $174-175^\circ$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die *cis-Modifikation* unter H_2O -Verlust in ihr *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}<(CO)_2>O$, über, weiße Körner aus Chlf. + PAe., scheinen auf dem Hg-Bad ein Gas zu entwickeln, schm. in geschlossener Röhre zwischen 145 und 148° .



Unterwirft man das Anhydrid der Dest. unter gewöhnlichem Druck und rektifiziert die zwischen 250 u. 350° übergehende Fraktion im Vakuum, so erhält man ein Keton $C_{11}H_{18}O$, schwach grünlichgelb gefärbte, ziemlich bewegliche, stark campherartig riechende Fl., $K_{p_{16}}$ $93-95^\circ$, D_4^{20} $0,9886$, D_4^{25} $0,9783$, $n_D^{20} = 1,49018$, in dem ein gemäß der Gleichung:



entstandenes dicyclisches Keton von der Formel II. oder III. vorliegt. Vff. bezeichnen dieses Keton mit *Trimethyl-1,3,3-dicyclo-1,7,8,4-hexanon-5,2*. Ozim, Kristalle aus Ä. + Lg., F. $150-151^\circ$, $K_{p_{16}}$ $138-140^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 255-57. [22/7.*].)

DÜSTERBEHN.

G. F. C. Searle, *Eine Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk*. Die Methode ist von jedem Studenten als Übungsbeispiel auszuführen. Durch einen Kautschukschlauch bekannter Länge und Dicke, der in ein Wassercalorimeter eintaucht, wird kontinuierlich Wasserdampf geleitet. Aus dem Thermometergang des Wassercalorimeters kann die Wärme berechnet werden, die aus dem Inneren des Schlauches durch die Wand nach außen geleitet wird. Es ergab sich die Wärmeleitfähigkeit zu $0,000426$, d. h. etwa $\frac{1}{3}$ von der des W. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 190-93. 13/6. [28/1.*].)

SACKUR.

W. Marokwald und L. Karczag, *Über das sogenannte Ditolanhexachlorid*. (Vgl. LOEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3063; C. 1903. II. 946.) Bei der Nachprüfung der Vers. von BLANK (LIEBIGS Ann. **248**. 1) ergab sich, daß das sogenannte *Ditolanhexachlorid* (F. 156°) ein isomorphes Gemenge von *Tolantetrachlorid* (F. $161,5^\circ$) mit *plansymm. Tolandichlorid* (F. 150°) ist. Die FF. von Gemischen der beiden letzteren folgen der Mischungsregel. Beimischung von Tetrachlorid zu dem vermeintlichen Ditolanhexachlorid bewirkt eine kleine Erhöhung, Beimischung von Dichlorid eine geringe Erniedrigung des F. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2994-96. 6/7. [17/6.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

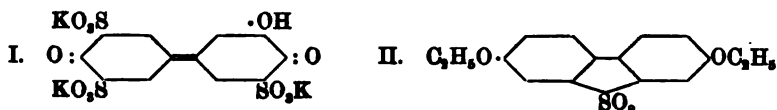
B. Foote, *Über das Triphenylcarbinol. Einwirkung der Malon- und Cyansäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 643; C. 1907. I. 1696.) Malonsäure verwandelt das Triphenylcarbinol sogleich in die *Triphenyl-β₂-propioninsäure* von HENDERSON:



Während des Erhitzens färbt sich die Masse vorübergehend tief orangefarben. Durch Cyansäure wird das Triphenylcarbinol unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen in ein Gemisch von zwei Triphenylmethylecyansäuren, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOH}$, verwandelt, wobei sich die Masse ebenfalls vorübergehend orangefarben färbt. Den beiden Triphenylmethylecyansäuren entsprechen 2 Triphenylpropannitrile-1,1,1,3, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$. Die *Triphenylmethylecyansäure A* krystallisiert mit 1 Mol. Ä., welches sie im Vakuum bei 60–70° nach längerer Zeit verliert; in trockenem Zustande schm. sie unter Zers. bei 155° (Hg-Bad), wobei sie in das *Triphenylpropannitril A* vom F. 140° (Hg-Bad) übergeht. Die Säure A ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter l. und weniger beständig, als die Säure B; ihr Na-Salz zers. sich in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade in Na_2CO_3 u. das *Triphenylpropannitril A*. Die *Triphenylmethylecyansäure B* schm. unter Zers. bei 175° (Hg-Bad), wobei sie in das *Triphenylpropannitril B* vom F. 211° (Hg-Bad) übergeht. Das *Triphenylpropannitril B* spaltet sich bei der Hydrolyse unter B. von Triphenylcarbinol, während das Isomere A sich auf dem Wasserbade in 90%ig. H_2SO_4 langsam löst, ohne daß die Lsg. auf Zusatz von W. und NaOH einen Nd. abscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 196–98. [16/7.°]) DÜSTERBERG.

James Moir, *New Derivates des Diphenols (4,4'-Diacydiphenyl).* (Kursus Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 247 und 1907. I. 344.) *Diphenoldibenzoesäure*, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, bildet weiße Nadeln aus Eg. F. 274°, fast unl. in allen Mitteln; wird beim Kochen mit Alkali nur langsam hydrolysiert. — *4,4'-Diphenol-3,3'-disulfosäure*, aus Diphenol und konz. H_2SO_4 beim Erwärmen auf dem Wasserbade, bildet nach dem Verdünnen u. Zusatz von NaOH das Na-Salz $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, kleine Nadeln, all. in W. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ fällt ein basisches, unl. Salz, das beim Kochen mit verd. Essigsäure in das Salz $\text{BaC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, perlmutterglänzende Nadeln, swl. in W., übergeht. Das K-Salz bildet kleine, kaum l. Nadeln. — *4,4'-Diphenol-3,5,3'-trisulfosäure* entsteht beim Erhitzen von Diphenol mit der zehnfachen Menge H_2SO_4 auf 100–120°; ihr K-Salz, $\text{K}_3\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{11}\text{S}_3$, bildet rechtwinklige Tafeln aus W. — *4,4'-Diphenol-3,5,3',5'-tetrakisulfosäure* wird beim Erhitzen von Diphenol mit H_2SO_4 auf 160–170° erhalten. Die Lsg. wird mit NaCl-Lsg. behandelt u. mit Na_2CO_3 neutralisiert, wobei das Na-Salz $\text{Na}_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{S}_4$ in mkr. Nadeln abgeschieden wird; beim Liegen an der Luft und durch Einw. salpetriger Dämpfe färbt es sich blau. Ba-Salz, $\text{Ba}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{S}_4$, beim Neutralisieren des Sulfonierungsgemisches mit BaCO_3 erhalten, weiße Nadeln, all. in W. Das K-Salz und die freie S. sind all. Fügt man zur Lsg. des Ba-Salzes Ferrisulfat und engt das violette Filtrat ein, so bilden sich indigoblaue Krystalle, welche beim Trocknen olivengrün werden u. sich mit grüner Farbe auflösen. Behandelt man diese Lsg. mit K_2CO_3 , so erhält man ein orange Filtrat, aus dem beim Eindampfen dunkelrote Krystalle eines basischen K-Salzes gewonnen werden, die mit Essigsäure hellrosa Krystalle eines K-Salzes mit 20,37% K liefern. Letzteres hat wahrscheinlich die Konstitution I. oder die tautomere orthochinoide, da es bei der Reduktion mit Zinkstaub und S. zu einer Verb. reduziert wird, welche die für o-Diphenole charakteristische Grünfärbung mit FeCl_3 gibt. — Behandelt man 10 g des Kaliumtrisulfonates in w. W. mit 1 ccm Brom, so erhält man nach

dem Erwärmen und Filtrieren Rosetten von Nadeln, welche das *K-Salz der 5,5'-Dibrom-4,4'-diphenol-3,3'-disulfosäure*, $K_2 \cdot C_{12}H_6O_2Br_2S_2$, sind; $FeCl_3$ färbt seine *Lsg.* schwarz unter B. eines l. Nd. — Die von GRIESS beschriebenen Ba-Salze von Diphenolsulfosäuren komplizierter Zus. sind ihrer B. u. Zus. nach basische Salze von Diphenolmono- und -disulfosäure. — Die Rk. zwischen *Diphenol* in CS_2 u. Chlorsulfosäure führt zu Diphenetolsulfon (II), weiße Nadeln aus Eg., F. 208°, unl. in



W., und zu Mono- und Disulfosäure, welche durch fraktionierte Krystallisation der K-Salze getrennt werden. — *Kaliumdiphenetolmonosulfonat*, $K \cdot C_{12}H_{11}O_2S$, kleine Nadeln, swl.; *Kaliumdiphenetoldisulfonat*, $K_2 \cdot C_{12}H_{10}O_2S_2$, glänzende Platten, sil.

5,5'-Dibromdinitrodiphenol (?), $C_{12}H_6O_2Br_2(NO_2)_2$, entsteht aus feinverteiltem Dinitrodiphenol (SCHÜTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3531) und überschüssigem Br in Eg.; ein als Zwischenprod. auftretendes Perbromid wird mit Na_2SO_3 gekocht und das Dibromid durch S. gefällt; gelber Nd., F. 237°. — *3'-Brom-3-nitrodiphenol*, $C_{12}H_7O_2NBr$, erhält man durch Auflösen von Diphenol in h. H_2SO_4 , Verdünnen der *Lsg.* und Behandeln mit Br; man kocht dann die *Lsg.* u. fügt HNO_3 bis zur vollständigen Abscheidung hinzu; goldne Prismen, F. 219°. — *5,5'-Dibrom-o-tolidin*, aus Tolidin in saurer *Lsg.* und Br, weiße Nadeln aus A., F. 195°; in der Kälte entsteht ein blaues Chinhydron als Zwischenprod. — *5,5'-Dibrom-o-dikresol*, $C_{12}H_8O_2Br_2$, weiße Nadeln, F. 185°; gelegentlich wurde ein Bromprod., F. 163°, beobachtet. *Dibromdikresolperbromid*, $C_{12}H_8O_2Br_4$, rosa Nd., F. ca. 96° unter HBr-Entw. — *Dibromdisalicylsäure*, aus Dianthranilsäure durch Diazotieren u. Bromieren, braune Nadeln, F. über 300°, fast unl. in organischen Mitteln. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1305—11. Juli. Transvaal. Chem. Lab. Mines Departm.) FRANZ.

Felix Kaufler, *Zur räumlichen Auffassung der mehrkernigen Verbindungen. II.* (Vgl. LIEBIGS Ann. 351. 151; C. 1907. I. 1128.) Die Annahme, daß in mehrkernigen Verbb. die Kerne im Raum gegeneinander geneigt sind, wird durch weiteres Tatsachenmaterial (vgl. die folgenden Ref.) gestützt. — Dem monomolekularen Phthalylbenzidin analog verhält sich das cyclische *Phthalylidiansidid* (I). Während bei Thiocarbonylbenzidin wegen seiner Unlöslichkeit die Molekulargewichtsbest. unmöglich ist, läßt sich bei dem cyclischen *Dimethoxy-p,p'-diphenylthioharnstoff* (II.)



aus Dianisidid die monomolekulare Formel durch Siedepunkterhöhung in Nitrobenzol erweisen. — Das p,p'-Diaminoderivat des *Diphenylmethans* gibt zwar mit Phthalsäureanhydrid ein Derivat mit 2 Phthalsäureresten, dagegen mit CS_2 den cyclischen *Diphenylmethanthioharnstoff* (III.). Dasselbe ist bei den entsprechenden Derivaten des *Diphenyläthans* der Fall.

Ein Beweis für die *Raumformel des Naphthalins* ist die Existenz eines cyclischen



Phthalynaphthylendiamins (IV.) aus 2,7-Naphthylendiamin. Es besteht ferner eine

weitgehende Analogie zwischen der 2,6-Stellung des Naphthalins u. der p-Stellung im Bzl., sowie zwischen der 2,7-Stellung u. der m-Stellung. Dem Verhältnissen bei Is- u. Terephthalsäure entspricht es, daß 2,6- u. 2,7-Ester gleich schnell verseift werden, dagegen das 2,7-Nitril rascher als das 2,6-Derivat. Die 2,6-Derivate schm. höher und sind weniger l. Das Verhalten des 2,6- und 2,7-Dioxynaphthalins gegen Diazoniumverbb. entspricht dem des Resorcins, bzw. Hydrochinons. Die Oxydierbarkeit des 2,6-Dioxynaphthalins zu 2,6-Naphthochinon demonstriert direkt die Analogie der 2,6- mit der p-Stellung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3250—52 207. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH

F. Kaufler und H. Borel, *Über Ringschlüsse bei Derivaten des Diphenylmethans und Diphenyläthans*. (Vgl. das vorst. Ref.) 1. Diphenylmethanderivate. Da in der Diphenylreihe die Methoxyderivate durchweg löslicher sind als ihre Stammsubstanzen, stellten die Vff. cyclische Derivate aus Dianisidin dar. — Durch 14—16-stdg. Kochen von 5 g Dianisidin und 3 g Phthalsäureanhydrid mit 600 ccm W. entsteht *Phthalaldehyddianisidin*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$ = I. (Formeln im vorst. Ref.; Mol.-Gew. in sd. Nitrobenzol ber. 374, gef. 398; F. 216—217° (aus sd. Amylalkohol); l. in Dimethylanilin und Chlf. unl. in SS. und Alkalien. — Erhitzt man dagegen 2 g Dianisidin und 2,5 g Phthalsäureanhydrid 2—3 Stdn. auf 200—250°, so erhält man *Diphthalaldehyddianisidin*, $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4]$; gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol), F. über 330°. — Der cyclische *Dianisidindithioharnstoff*, $C_{18}H_{14}O_2N_2S$ = II., hat in sd. Nitrobenzol Mol.-Gew. ber. 284, gef. 317 und 316.

2. Diphenylmethanderivate. Diaminodiphenylmethan gibt mit Phthalsäureanhydrid in sd. W. oder mit Phthalsäureester im Rohr *Diphthalaldehyddiaminodiphenylmethan*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$; gelbliche Blättchen (aus Nitrobenzol), F. 324°; unl. in A., Ä., SS. und Alkalien. — Zur Darst. von cyclischem *Diphenylmethandithioharnstoff*, $C_{14}H_{12}N_2S$ = III., erhitzt man Diaminodiphenylmethan und CS_2 in A. 18—20 Stdn. unter Rückfluß; gelbgraue Körner (aus sd. Dimethylanilin), F. ca. 205° unter Schwärzung; l. in Pyridin und Anilin, unl. in den übrigen Lösungsmitteln und in Alkalien. Mol.-Gew. in Dimethylanilin ber. 240, gef. 281 und 280.

3. Diphenyläthanderivate. Zur Darst. von *p,p*-Diaminodiphenyläthan führt man *p*-Nitrobenzylchlorid mit alkal. Zinnoxidul in *p,p*-Dinitrodiphenyläthan über und reduziert dieses mit Sn und HCl. — Durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid und W. oder Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid bei 250° erhält man *Diphthalaldehyddiaminodiphenyläthan*, $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4]$; Krystalle (aus Benzoesäureester), F. über 330°; l. in Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin, unl. in den übrigen Lösungsmitteln, SS. und Alkalien. — Der cyclische *Diphenyläthandithioharnstoff*, $C_{16}H_{14}N_2S$, entsteht durch 3-tägiges Kochen des Diamins mit CS_2 in A.; F. 272—273° (aus Chinolin-A.); ll. in Chinolin, wl. in Nitrobenzol und Pyridin. Mol.-Gew. in Chinolin ber. 254, gef. 251. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3253—55 207. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. des Polytechn.) BLOCH

F. Kaufler und O. Thien, *Über die 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäuren*. (Vgl. die vorst. Ref.) Über die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der Nitrite und Methylester der 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure, sowie der Phthal-, Is- und Terephthalsäure ist bereits nach Ztschr. f. physik. Ch. 55. 502; C. 1906. II. 126 referiert. — Zur Darst. der *Naphthalindicarbonsäuredimethylester* führt man die SS. mit PCl_5 in die Chloride über (sirupöse, beim Erkalten erstarrende Massen) und kocht diese mit CH_3OH . — 2,6-Ester, $C_{14}H_{12}O_4$, Krystalle (aus CH_3OH), F. 191°. ll. in h. Ä., CH_3OH , Toluol, Chlf., l. in h. Lg., wl. in h. PAe. und k. CH_3OH .

Toluol, Chlf., Lg., swl. in k. Ä., unl. in k. PAe. — 2,7-Ester, Krystalle (aus CH_3OH), F. 135–136°; sl. in h. CH_3OH , Toluol, Chlf., ll. in h. Ä. und Lg., l. in k. CH_3OH , Toluol, Chlf., wl. in h. PAe. und k. Ä. und Lg., swl. in k. PAe.

Die Halbnitrile der Naphthalindicarbonsäuren entstehen aus den Dinitrilen durch 7-stdg. Kochen mit 1 Äquivalent KOH in Amylalkohol. 2,6- und 2,7-Naphthalimnitrilcarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, F. über 300°. Durch Sublimation zu reinigen. Die 2,6-Verb. ist viel schwerer l. als die 2,7-Verb. — Die Diamide der Naphthalindicarbonsäuren sind unl. in Amylalkohol und müßten sich deshalb, wenn sie bei der alkal. Verseifung der Dinitrile in Amylalkohol entstünden, ausscheiden; da dies nicht der Fall ist, läßt sich für kinetische Betrachtungen die alkal. Nitrilverseifung unter den von den Vff. gewählten Bedingungen als einstufige Rk. ansehen. — 2,6- und 2,7-Diamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, feinkrystallinische, fast weiße Pulver (aus Nitrobenzol), F. über 320°. Die 2,6-Verb. ist viel schwerer l. — 2,6-Diamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, weiße Blättchen (aus Anilin), F. über 320°; wl. in h. Anilin. — 2,7-Diamid, weiße Schüppchen (aus Anilin), F. 297–298°; sl. in h. Anilin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3257–62. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

F. Kaufler und U. Karrer, *Über 2,7-Derivate des Naphthalins*. Die gegenseitige Beeinflussung der 2,7-Substituenten, sowie die Möglichkeit der Ringschließung zwischen der 2- und 7-Stellung wird am 2,7-Naphthylendiamin, 2,7-Aminonaphthol und der Aminonaphtholsulfosäure G ($\text{OH}:\text{SO}_3\text{H}:\text{NH}_2$ 1:3:7) studiert. — Die Diazotierung des 2,7-Naphthylendiamins führt in wss. Lsg. immer zur B. von Azokörpern unter N-Entw.; dagegen gelingt sie mit Amylnitrit in Eg.- oder A.-Lsg., besonders beim Bromhydrat; es wird aber immer nur eine Aminogruppe diasotiert. Löst man 1 g 2,7-Diamin in 30 ccm Eg., gibt 3 g 50%ige HBr zu und tröpfelt bei 0° 3 g Amylnitrit ein, so entstehen gelbe Nadeln des Dibromhydrats eines einseitig diasotierten Naphthylendiamins, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{N}\cdot\text{Br}$; unbeständig, explodiert heftig beim Erhitzen. — Gibt mit β -Naphthol in alkoh.-alkal. Lsg. 7-Aminonaphthalin-2- α - β -naphthol, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$; mikrokristallinisches Pulver (aus sd. Anisol), F. über 300°; wl. in A., Bzl. und Xylol, gut l. in Anisol und Pyridin; unl. in verd. Alkalien, blaviolett l. in konz. SS. — Durch Diazotierung des Chlorhydrats in Eg. und Kuppeln des entstandenen, einseitig diasotierten Dichlorhydrats mit Dimethylanilin erhält man 7-Aminonaphthalin-2- α -dimethylanilin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$; dunkelrotbraune Blättchen (aus Pyridin), F. 259–260°; unl. in W., wl. in Bzl. und A., gut l. in Pyridin und Anisol; violettrot l. in konz. SS.

Ringschlußversuche mit 2,7-Naphthylendiamin. Kondensation mit Phosgen, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäureester und CS_2 führt nicht zum gewünschten Resultate. Dagegen entsteht ein cyclisches Derivat, das Monophthalyl-naphthylendiamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{IV}$. (S. 1071), durch Erhitzen von 2,7-Naphthylendiamin mit 1. Mol. Phthalsäureanhydrid bei Ggw. von W. am Rückflußkühler; gelbliche Körner (aus Dimethylanilin), F. 215°; ll. in Dimethylanilin, weniger in Nitrobenzol und Chinolin; unl. in den übrigen Lösungsmitteln, SS. und Alkalien. Zur Molekulargewichtsbest. (ber. 288, gef. 297) wurde die Siedekonzstante des Dinethylanilins zu $k = 48,4$ bestimmt. — Durch Schmelzen von 2,7-Naphthylendiamin mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid bei 250° erhält man Diphthalyl-naphthylendiamin, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$; grünlichgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol und Anisol), F. 306°; l. in Pyridin und Anisol, weniger in Xylol und Lg.

Das aus 3 g 2,7-Aminonaphthol (Reinigung durch sd. Anisol) in 100 ccm A. mit 1 g konz. HCl und 4,5 g Amylnitrit entstehende, in A. fast unl. Diazoniumchlorid, gibt mit Dimethylanilin in alkoh.-essigsaurer Lsg. 7-Oxynaphthalin-2- α -dimethyl-

anilin, $C_{10}H_{11}ON_2$; braunrot, ll. in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin, wenig l. in Nitrobenzol und Anisol; rot l. in SS., gelb l. in Alkalien. — Der durch Eintragen des Diazoniumchlorids in verd. Sodalag. erhältliche *Alkohol* ist dimolekular, $C_{10}H_{11}O_2N_4$; amorphe, rote Flocken, F. über 330° ; ll. in Pyridin, Nitrobenzol und Anisol, wl. in Toluol und Xylol; sl. in Alkalien, unl. in SS.

Die durch Alkalisieren von Diazo-G-Säure darstellbare *Säure* ($C_{10}H_9O_2N_3$) ist wahrscheinlich dimolekular. Durch Reduktion derselben mit Na-Hydrosulfit in w., wss., neutraler Lag. entsteht *2,7-Diamino-1-naphthol-8-sulfosäure*, $C_{10}H_9O_2N_4S$; kleine, gelbliche Krystalle, wl. in SS., ll. in Alkalien; die alkal. Lag. oxydiert sich leicht an der Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3262—69. 20/7. [4/7.] Zisch. Chem. Lab. d. Polytechn.)

Bux.

F. Kauffler und E. Bräuer, *Zur Kenntnis der Periderivate des Naphthol*. (Vgl. die vorst. Ref.) Die Vff. untersuchten den Einfluß einer Nitrogruppe gegenüber einem in Peristellung eintretenden Azores. Im 1-Nitro-5-naphthol wirkt die Nitrogruppe ähnlich, aber viel schwächer als die Sulfogruppe; die B. des p-Azoderivates wird nicht verhindert, sondern nur verzögert, so daß neben etwas Diazo-verb. erhebliche Mengen des o-Derivates entstehen. — 2,7-Dioxynaphthalin liefert entgegen der bisherigen Annahme (vgl. CLAUSIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 517; C. 90. I. 716) bei geeigneter Wahl der Diazokomponente auch Diazo-verb., allerdings in geringer Menge. Dagegen ist nur eine Nitrosogruppe einföhrbar; die Nitrierung liefert wieder glatt ein Dinitroderivat.

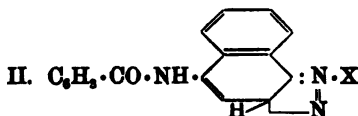
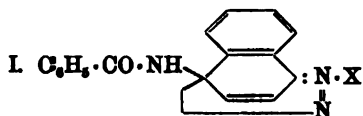
Derivate des 1,5-Nitronaphthols. Zur Darstellung von *1,5-Nitronaphthol*, $C_{10}H_7O_2N_2$, diasotiert man in verd. H_2SO_4 suspendiertes Nitronaphthylamin mit u. läßt die Lag. in sd. 25%ig. H_2SO_4 fließen. Dunkelgelbe Krystalle (aus W.), F. 165° ; ll. in Toluol u. Eg., mäßig l. in A. u. Ä.; sl. in h. W., wl. in k. W. u. Lg. Gelbbraun l. in Alkali. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_9O_4N$, Nadeln (aus verd. A. oder Lg.), F. 114° . — *Benzoylverb.*, $C_{11}H_9O_4N$, Nadeln (aus CH_3OH), F. 109° . — Läßt man das Diazotierungsgemisch 3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht durch Einw. von überschüssigem Nitrit auf das Nitronaphthol *5-Nitro-4-nitroso-1-naphthol*: *Acetylverb.*, $C_{12}H_9O_5N_2$, Krystalle (aus Eg.), F. 136° . — Die Einw. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf 5-Nitro-1-naphthol föhrt der Hauptsache nach zu *p-Nitrobenzol-4-azo-5-nitro-1-naphthol*, $C_{10}H_7O_5N_4$; stark glänzende, rote Krystalle (aus Nitrobl.), zersetzt sich bei $252-260^\circ$; unl. in Ä. u. PAe., swl. in h. Toluol und Xylol, sl. in h. Anisol, ll. in Nitrobl.; l. k. Alkali; violett l. in konz. H_2SO_4 . — *p-Nitrobenzol-2-azo-5-nitro-1-naphthol*, $C_{10}H_7O_5N_4$, Krystalle (aus Bzl.), F. 210° , zers. sich bei 235° ; l. in Ä., A. u. Chlf., ll. in Toluol u. Anisol, sl. in Nitrobl. Rot l. in konz. H_2SO_4 . Das Na-Salz ist in W. l., in starkem Alkali unl., die Nitrogruppe begünstigt also den Azophenyltypus gegenüber dem Chinonhydrasontypus. — Die *Diazo-verb.*, $C_{12}H_9O_5N_3$, entsteht, außer als Nebenprod. bei der B. der Monoazo-verb., durch Einw. von $1\frac{1}{2}$ Mol. der Diazolag. auf das p-Azoderivat in alkoh. Natriumacetatlg.; Krystalle (aus Bzl. oder Aceton-W.), F. 265° ; mäßig l. in Bzl. u. Toluol, leichter in Anisol u. Aceton, swl. in A., unl. in Alkalien. Die Lag. in konz. H_2SO_4 ist gelb.

Derivate des 2,7-Dioxynaphthalins. Dieses gibt in stärkealk. Lag. mit diasotiertem p-Nitroanilin Mono- u. Diazo-verb., und zwar von letzterem um so mehr, je höher die Konzentration. — *p-Nitrobenzolaso-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{10}H_7O_5N_3$, rotbraune Blättchen (aus Toluol oder Anisol), zers. sich bei $280-285^\circ$; ll. in Ä., Chlf., Anisol, Toluol, weniger in Eg., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W.; violett l. in konz. H_2SO_4 . — *Dinitrobenzolaso-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{10}H_7O_5N_6$, Krystalle (aus Nitrobl.), zersetzt sich über 300° ; l. in Anisol, Pyridin, Nitrobenzol u. Dimethylanilin, wl. in Xylol, fast unl. in Toluol und Eg.; l. in Alkali, braunrot l. in H_2SO_4 . — Die Nitrosierung von 2,7-Dioxynaphthalin erfolgt am besten mit $NaNO_2$ in E.

Die *Nitrosoverb.*, $C_{10}H_8O_2N$, ist schwarz (aus A.), zers. sich bei 230—240°; gibt mit konz. H_2SO_4 Grünfärbung. — *1,8-Dinitro-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{10}H_6O_6N_2$, entsteht aus 20 g 2,7-Dioxynaphthalin in 100 g Eg. mit 40 g HNO_3 (D. 1,4) in 40 g Eg. und 40 g konz. H_2SO_4 in 40 g Eg.; gelbe Krystalle (aus Anisol), zers. sich bei 250°.

Das 2,6-Dioxynaphthalin gibt mit 3 Mol. diaotiertem p-Nitroanilin neben Monoasoverb. und einem amorphen Oxydationsprod. auch *Diasoverb.*, $C_{21}H_{14}O_2N_4$; rote Nadeln (aus Anisol), F. über 290°; unl. in Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3269—76. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytech.) BLOCH.

Gilbert T. Morgan u. William Ord Wootton, *Eine Reihe gefärbter Diazosalse von Benzoyl-1,4-naphthylendiamin*. Wie vom *Benzoyl-p-phenylendiamin* (vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 87. 921; C. 1905. II. 320) leitet sich auch vom *Benzoyl-1,4-naphthylendiamin* eine Reihe sehr beständiger *Diazoniumsalse* her, unter denen das in zwei Formen auftretende Cyanid hervorzuheben ist, da es allein mit β -Naphthol keine Asoverb. zu bilden vermag, was erst nach dem Aufhören in konz. H_2SO_4 erfolgt. Die deutliche Färbung dieser Salze kann nicht nach HANTZSCH durch Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Diazoniumsals u. syn-Diasoverb. erklärt werden, da die Eigenschaften der vorliegenden Diazoniumsalse mit der Formulierung CAINS (S. 587) im Einklang stehen. Die Farbe ist auf die Anwesenheit eines komplexen Radikals in p-Stellung zur Diazogruppe und auf die Ersetzung des Benzolkernes durch Naphthalin zurückzuführen. Neben der p-chinoiden Formel (I.) nach CAIN wäre aber auch noch die o-chinoide (II.) vorläufig als gleichberechtigt in Betracht zu sehen.



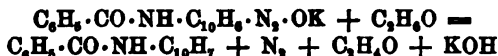
Experimentelles. *Diasoderivate des Benzoyl-p-phenylendiamins*. *Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumsulfoeyanat*, $C_{14}H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CNS$, amorpher, bald krystallinisch werdender Nd. aus der Leg. des Diazoniumchlorids in konz. Natriumacetatlsg. durch wss. KCNS-Lsg., braune Nadeln aus A.; erweist sich als Diazoniumsals durch die Scharlachfärbung mit alkal. β -Naphthol. — *Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumpikrat*, $C_{19}H_{13}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, gelber Nd. aus gesättigter Pikrinsäureleg. in 30°/Jg. A. durch die wss. Leg. des Chlorids; gelbe Nadeln aus A. F. 132° (Zers.). — *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumpikrat*, gelbe Nadeln aus A. Diese Pikrate kuppeln leicht mit β -Naphthol.

Diasoderivate des Benzoyl-1,4-naphthylendiamins. *Benzoyl-1,4-naphthylendiamin* wird durch Reduktion von Benzoyl-4-nitro- α -naphthylamin, in A. suspendiert, mit Zinn und HCl dargestellt, farblose Nadeln aus A., F. 187° (vgl. HÜBNER, LIEBIGS Ann. 208. 326). — *Benzoylbenzal-1,4-naphthylendiamin*, $C_{21}H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot N$: $CH \cdot C_6H_5$, aus äquivalenten Mengen der Komponenten beim Erwärmen in A., gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 196—197°. — *4-Benzoylaminonaphthalin-1-diazoniumchlorid*, $C_{17}H_{12}ON_2Cl$, aus 10 g Benzoyl-1,4-naphthylendiamin, in A. + Eg. gel., 16 ccm konz. HCl, mit 32 ccm k. A. vermischt, und 20 ccm Amylnitrit, gelbe Nadeln aus h. W. oder w. A. + Ä., F. 140—143° (Zers.); die wss. Leg. ist neutral; mit alkal. β -Naphthol entsteht eine Asoverb., mit Anilin ein unbeständiges, gelbes Diazoamin. Die wss. Leg. des Chlorids setzt sich mit Alkalisalzen zu folgenden Salzen um: *Bromid*, $C_{17}H_{12}ON_2Br$, gelbe Nadeln, F. 148—149°, nicht explosiv. — *Jodid*, orange Prismen, F. 97—98°, swl. in W. — *Chloroplatinat*, $C_{17}H_{12}O_2N_2Cl_2Pt$, dunkelgelbes, mikrokristallinisches Pulver, wird, in A. suspendiert, im Licht zers. —

Sulfat, $C_{17}H_{15}O_5N_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot HSO_4$, aus 1,5 g Benzoyl-1,4-naphthylendiamin, in Eg. + A. gel., 1 cem konz. H_2SO_4 und 3 cem Amylnitrit, gelbe Tafeln, l. in W., unl. in A., Ä. — *Nitrat*, $C_{17}H_{15}O_6N_3$, aus der wss. Lag. des Chlorids durch verd. HNO_3 , gelbe Nadeln, F. 140–142° (Zers.), wl. in W. — *Nitrit*, $C_{17}H_{15}O_5N_3$, gelbe Nadeln, welche bei 120° sintern und bei 145–155° schm.; am Licht Dunkelfärbung. — *Chlorat*, gelbe Nadeln, welche bei 130° explodieren, ebenso wirkt Schlag oder konz. H_2SO_4 . — *Perchlorat*, gelblicher, mikrokrySTALLINISCHER Nd., fast unl. in k. W., wird beim Erwärmen mit W. zers. — *Chromat*, gelbbrauner Nd., wird am Licht dunkel und verbrennt beim Erhitzen. — *Carbonat*, gelber, mikrokrySTALLINISCHER Nd., l. in A., fast unl. in k. W. — *Trichloracetat*, $C_{17}H_{15}O_5N_3Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_3$, amorpher Nd., welcher beim Reiben in hellgelbe Krystalle übergeht. — *Sulfocyanat*, $C_{17}H_{15}ON_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot CNS$, orange Nadeln, F. 103°, bei 100° Dunkelfärbung.

Löst man 1 g des Diazoniumchlorids in 10 cem w. A. und fügt 0,25 g KCN in A. hinzu, so erhält man auf Zusatz von 65 cem W. das 4-Benzoylamino-naphthalin-1-diasocyanid, $C_{18}H_{15}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot CN$, als tiefroten Nd., faserige Nadeln aus A., welche bei 148° dunkel werden und sich bei ca. 210° zers. Löst man die alkoh. Lag. vor dem Zusatz von W. nach längerem Stehen über H_2SO_4 eindunsten, so erhält man ein braunes Prod., das ein nicht ganz reines Isomeres des rohen Cyanids ist, und das sich in Ggw. von KCN fast quantitativ in die rote Form umwandelt. Beide Cyanide reagieren nicht mit β -Naphthol, sondern erst nach dem Auflösen in konz. H_2SO_4 und Verdünnen mit W.

Verd., wss. KOH oder Natriumacetat fällen aus der Lag. des Diazoniumchlorids 4-Benzoylamino- α -naphthylnitrosamin, $C_{17}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NO$, eine gelbbraune, lichtbeständige Substanz, ll. in Alkalien und verd. SS., welche keine Azoverbb. bildet, in den sauren Legg. aber wieder in das Diazoniumsalz zurückverwandelt wird. Alkoh. KOH in geringem Überschuß fällt ebenfalls das Nitrosamin, das sich aber sofort wieder zu einer rotbraunen Lag. löst, aus welcher N entweicht, und die bald nach Acetaldehyd riecht. Auf Zusatz von W. scheidet sich Benzo- α -naphthalid in verfilzten Nadeln ab, das sich nach der Gleichung:

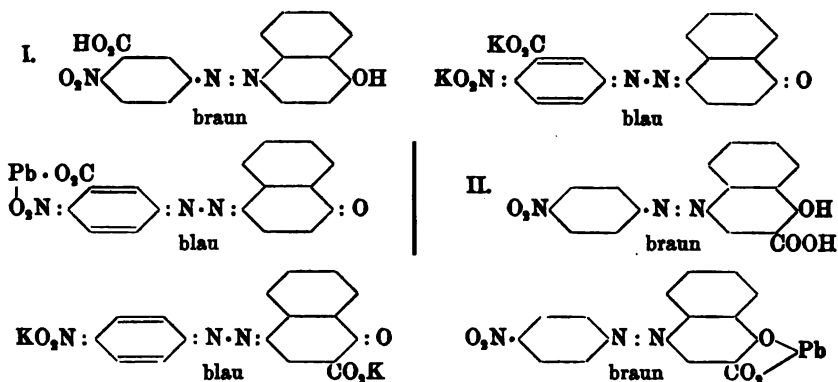


bildet. — 4-Benzoylamino-naphthalin-1-azo- β -naphthol, $C_{17}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus den Diazoniumsalzen und alkal. β -Naphthol, rote Nadeln mit grünem Schimmer aus Eg., F. 249–250°, wl. in organischen Mitteln; unl. in wss. Alkalien, die Lag. in H_2SO_4 ist violett. — 4-Benzoylamino-naphthalin-1,2'-azo-4'-benzoyl-1',4'-naphthylendiamin, $C_{24}H_{25}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot (NH_2) \cdot N_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, roter Nd. beim Mischen der alkoh. Legg. des Diazoniumchlorids und des Benzoyl-1,4-naphthylendiamins, bei 148–150° Zers., wl. in organischen Mitteln; die Lag. in H_2SO_4 ist violett; bildet mit Essigsäureanhydrid ein rotes, amorphes Acetylderivat, F. 248° (bei 230° Dunkelfärbung); das Chlorhydrat ist in Eg. indigblau u. läßt sich diasotieren. (Proceedings Chem. Soc. 23. 180–81. 29/6; Journ. Chem. Soc. London 91. 1311–23. Juli. London. Royal College of Science.)

FRANZ

John Theodore Hewitt u. Herbert Victor Mitchell, *Farbe und Konstitution von Azokörpern*. Der beim Auflösen von p-Nitrobenzolaso-4,6-dimethylcumarin und p-Nitrobenzolaso-4-methyl- α -naphthocumarin in Alkali eintretende Farbenwechsel wurde früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 13. 17; C. 1906. I. 934. 935) durch Annahme einer chinoiden Konstitution unter B. einer Isonitrogruppe erklärt. Eine Stütze dieser Auffassung bietet ein Vergleich des p-Nitro-m-carboxybenzol-4-azo- α -naphthols (I.) mit der p-Nitrobenzol-4-azo-1-naphthol-2-carbonsäure (II.); die beiden

braun gefärbten Azosäuren geben blaue Alkalisalze mit chinoider Konstitution; letztere liefert aber braune Schwermetallsalze, während die der anderen blau sind.



Nun entstehen solche Lacke nur, wenn o-ständige Gruppen Salz bilden, und da nun das blaue Salz entsteht, wenn Nitro- und Carboxylgruppe o-ständig sind, so folgt hieraus die Teilnahme der Nitrogruppe an der Salzbildung und damit die Existenz der Isonitrogruppe. Die blauen Salze erscheinen als dem p-Benzochinonasin nahe verwandt, und die Unters. weiterer Nitroasophenole und -naphthole ergibt, daß allgemein die Umwandlung von Oxyasokörpern in Chinonazine eine Verschiebung der Absorption zum roten Ende des Spektrums herbeiführt. So zeigen p-Nitroasophenole und ihre Salze Absorptionsspektren von ganz verschiedenem Typus, wenn nicht Substituenten vorhanden sind, die durch Eigenschaften oder Stellung die B. der dichinoiden Struktur verhindern: beispielsweise ist die Absorption von 4-Oxyasobenzol und die des K-Salzes nur dem Grade, nicht dem Wesen nach verschieden; beim 4-Nitro-4-oxyasobenzol besteht aber ein wesentlicher Unterschied, der fast unverändert auch beim 3,5-Dibrom-4-nitro-4-oxyasobenzol zu beobachten ist; im 3,4'-Dinitro-4-oxyasobenzol erfolgt aber unter dem Einfluß der zum HO-o-ständigen NO₂-Gruppe hauptsächlich die B. von Orthochinon, so daß das Ausbleiben einer besonderen Absorption hiermit erklärt ist. Eine weitere Hinderung der p-Dichinonstruktur geht von der Aldehydgruppe des p-Nitrobenzolasalicylaldehyds aus, die durch Umwandlung in das Phenylhydrason aufgehoben wird; letzteres zeigt in alkal. Lsg. sehr große Ähnlichkeit bezüglich der Absorption mit p-Nitrobenzolasocumarin (Journ. Chem. Soc. London 87. 1231; C. 1905. II. 1337), was aus der analogen Konstitution folgt. Über den Einfluß der Konstitution auf die Absorption läßt die Unters. mehrerer verwandter Verbb., deren Spektren in einer Tabelle im Original zusammengestellt sind, den Schluß ziehen, daß die Hauptschwingungszahl umso kleiner ist, je länger die Kette von abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen ist; bei eingeschalteten Ringen kann nur auf einer Seite fortschreitend die Zahl der Bindungspaare ermittelt werden.

Experimentelles. Aceto-m-toluidid wird mit rauchender HNO₃ bei 15–20° nitriert; das Nitriergemisch gießt man auf Eis, filtriert ab u. krystallisiert das Prod. aus Bzl. + wenig Pyridin. Das so erhaltene Nitroacetotoluidid wird oxydiert, indem man 50 g, fein gepulvert, in 1 l W. suspendiert, Dampf einleitet und allmählich 75 g KMnO₄ einträgt; MnO₂ wird abfiltriert, das Filtrat mit verd. HCl versetzt und bis zur klaren Lsg. erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich 2-Nitro-5-acetylaminobenzoessäure, C₈H₆O₆N₂, ab, bräunliche Krystalle aus sd. W., F. ca. 210–220° (Zers.), ll. in organischen Mitteln. Beim Kochen mit nicht zu konz. HCl erhält man eine gelbe Lsg., aus welcher 2-Nitro-5-aminobenzoessäure krystallisiert. C₈H₆O₆N₂,

bildet goldgelbe Nadeln aus W., F. ca. 235° (Zers.), ll. in organischem Mitteln; die wss. Lag. des NH_4 -Salzes gibt mit AgNO_3 einen gelben, unbeständigen Nd., mit CuSO_4 eine tiefgrüne Lag., mit BaCl_2 keine Fällung, mit ZnSO_4 einem flockigen Nd., mit HgCl_2 einen gelben Nd. Durch Diasotieren der Säure und darauffolgendes Kuppeln mit α -Naphthol in alkal. Lag. erhält man eine blaue Lag., aus welcher 88. *p*-Nitro-*m*-carboxybenzol-4-*aso*- α -naphthol, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, fällen, mkr. rotbraune Prismen aus Pyridin, F. ca. 260° (Zers.); die Lag. in Alkali ist indigblau, Bleiacetat fällt hieraus einen blauen Nd.; die Lag. in konz. H_2SO_4 ist blau. — *p*-Nitrobenzol-4-*aso*-1-naphthol-2-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, aus *p*-Nitrodiasobenzolsalz u. 1-Naphthol-2-carbonsäure, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 242° (Zers.), l. in Pyridin, Chlf., wl. in A. und anderen Mitteln. Aus der blauen Lag. in Alkali fällt Bleiacetat einen braunen Nd.; die Lag. in konz. H_2SO_4 ist indigblau.

o-Nitrobenzol-4-*aso*-1-naphthol-2-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, braune Prismen aus Chlf., F. 200° (Zers.), wl. in A. und anderen Mitteln mit rotbrauner Farbe, l. in Alkali mit rotvioletter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit blauer. — *m*-Nitrobenzol-4-*aso*-1-naphthol-2-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, kleine Krystalle aus Eg., F. 220—225° (Zers.); löst sich in Alkali mit roter, in konz. H_2SO_4 mit purpurblauer Färbung. — *p*-Nitro-*m*-carboxybenzolasophenol, aus diasotierter 2-Nitro-5-aminobenzoessäure und Phenol, tiefrote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 195°, ll. in organischen Mitteln, wl. in sd. W.; die alkal. Lag. ist blutrot. Läßt man auf seine Lag. in konz. H_2SO_4 die berechnete Menge HNO_3 (D. 1.42) einwirken, so fällt nach 3 Stdn. beim Eingießen in viel W. *p*-Nitro-*m*-carboxybenzolaso-*o*-nitrophenol, $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_5$, aus, rötlichgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 214°, ll. in Eg., A., Chlf. — Bei der Einw. der berechneten Menge Brom, in Eg. gel., auf gepulvertes, in Eg. suspendiertes *p*-Nitrobenzolasophenol entsteht in Ggw. von geschmolzenem Natriumacetat *p*-Nitrobenzol-*aso*-*o*,*p*-dibromphenol, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, braungoldene Prismen aus Eg., F. 205—206°, l. in A., Bzl., Chlf., unl. in PAe.; die Lag. in Alkali ist intensiv rot. — *p*-Nitrobenzolaso-salicylaldehyd, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$, entsteht bei Zusatz von diasotiertem *p*-Nitroanilin zur berechneten Menge Salicylaldehyd in W., welches Na_2CO_3 und etwas NaOH enthält; man fällt mit S.; rote Nadeln aus Toluol, F. 192—193°, l. in A., Ä., Aceton, Eg., diese Lagg. sind rötlichgelb, die alkal. Lag. gelb. Beim Kochen mit der gleichen Menge Natriumacetat u. der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid während 2 Stdn. entsteht das Acetylderivat, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Knötchen aus Eg., F. 150°, wl. in A., Bzl., ll. in Chlf., Aceton, unl. in PAe. Das Phenylhydrasin, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, erhält man aus dem Aldehyd und Phenylhydrasin in Eg. in Ggw. von Natriumacetat; tiefrote Blättchen aus Eg., F. 235—240° (Zers.), wl. in A., Aceton, Chlf., Bzl. mit gelber Farbe, in alkoh. KOH mit purpurblauer Farbe. (Proceedings Chem. Soc. 23. 182—83. 29/8.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1251—66. Juli East London College.)

FRANK

Em. Bourquelet u. H. Hérissay, *Isomeren unter den Cyanwasserstoff liefernden Glucosiden. Sambunigrin und Prulaurasin*. (Vgl. CALDWELL u. COURTAULD, S. 69.) Vff. haben die drei isomeren Phenylglykolnitrilglucoside, das FISCHERSche Amygdonitrilglucosid, das Sambunigrin und Prulaurasin, der Spaltung durch h. konz. HCl unterworfen u. die dabei entstehende Phenylglykolsäure auf ihre optische Aktivität hin untersucht. Es stellte sich heraus, daß das FISCHERSche Glucosid I., das Sambunigrin d- und das Prulaurasin rac.-Phenylglykolsäure liefert. Das Sambunigrin geht, wie das FISCHERSche Glucosid, unter dem Einfluß von $\frac{1}{1000}$ -n. Barytwasser oder $\frac{1}{1000}$ -n. NH_3 in Prulaurasin über. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 5—12. 1/7.)

DÜSTERREHL

Ferdinand Jean und C. Frabot, *Einwirkung des Methanals auf Gerbstoffe*.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 745—48. 5/7.; Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 289—91. 25/8. — C. 1907. I. 849.) FRANZ.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll. IV. Über die gelben Begleiter des Chlorophylls* von Richard Willstätter u. Walter Mieg. III. Teil siehe S. 910. Theoretischer Teil. Von Begleitern des Chlorophylls hat BEZELIUS (LIEBIGS Ann. 21. 257) *Blattgelb* oder *Xanthophyll*, ARNAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 751; 102. 1119 u. 1319; 104. 1293; 109. 911; Bull. Soc. Chim. Paris 48. 64) einen zweiten gelben Chlorophyllbegleiter entdeckt, der nach späteren Arbeiten als mit dem *Carotin*, dem Farbstoff der Möhre (*Daucus Carota*), übereinstimmend vermutet wurde. Der Beweis für die Übereinstimmung beider fehlte noch. Für das von WACKENRODER zuerst isolierte Carotin stellte ZEISE (LIEBIGS Ann. 62. 380) die Formel $C_{40}H_{56}$, HUSEMANN (LIEBIGS Ann. 117. 200; Arch. der Pharm. II. Reihe. 129. 30) $C_{40}H_{54}O$, ARNAUD $C_{40}H_{52}$ auf. Nach BORODIN (Bull. Acad. St. Pétersbourg 11. 512), MONTEVERDE u. nach TSCHIRCH (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 14. 76; 22. 414) kommt noch ein zweiter krystallisierter, gelber Stoff in den Blättern vor, der als Xanthophyll bezeichnet wurde. Die Vff. haben neben dem Carotin auch dieses unbekannte Blattpigment isoliert und die Zus. beider Chlorophyllbegleiter und ihren Zusammenhang untersucht.

Carotin. Die Vff. gewannen Carotin durch Extrahieren getrockneter Brennesselblätter mit PAe. und fanden die Identität von Präparaten aus Mohrrüben mit denen aus Brennesseln sicher bestätigt. Nach der Analyse und der Molekulargewichtsbest. (mittels der Siedemethode in Chlf.- und CS_2 -Lsg.) kommt ihm die Formel $C_{40}H_{56}$ zu; in Einklang damit steht die Zus. seines jodärmsten Jodadditionsprod. $C_{40}H_{52}J_2$, für welches auch die Zahlen der ARNAUDSchen Verb. $C_{40}H_{52}J_2$ gut stimmen. Ähnlich stimmen die Zahlen für HUSEMANNs Formel $C_{40}H_{54}O$ für die Verb. von Carotin mit einem Molekül Sauerstoff, $C_{40}H_{54}O_2$, und es scheint sich hier um ein Oxydationsprod. des Carotins zu handeln, ein Isomeres des nachstehend beschriebenen Xanthophylls. Carotin ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem *Erythrophyll* von BOUGAREL, dem *Chrysophyll* von SCHUNCK (nicht aber dem *Chrysophyll* von HARTSEN, das vielmehr als Xanthophyll anzusprechen ist) u. wohl auch mit dem *Etiolin* von FRINGSHEIM; TSCHIRCH hat den Namen *Xanthocarotin* gebraucht.

Xanthophyll. In den alkoh. Extrakten getrockneter, grüner Blätter bildet Carotin nur einen kleinen Bruchteil der Bestandteile, Xanthophyll etwa das Vierfache des Carotins. Zu seiner Herst. führten die Vff. die gelben Stoffe bei der Verseifung von Chlorophyll mit Alkali aus der alkoh. in äth. Lsg. über u. fällten nach dem Einengen mit PAe. Den Unterschied des Xanthophylls von Carotin in den Eigenschaften zeigt umstehende Tabelle.

Die Formel des Xanthophylls, $C_{40}H_{52}O_2$, ist bestätigt worden durch Molekulargewichtsbest., auf chemischem Wege mittels der Analyse des jodärmsten Jodadditionsprod., auf physikalischem Wege nach der ebullioskopischen Methode. Funktionen des O haben die Vff. nicht nachweisen können; es ist also vorläufig nur als ein Oxyd des Carotins zu betrachten, wie dieses ist es ungesättigt und absorbiert schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff. — Von den Methoden der Abtrennung der gelben Begleiter vom Chlorophyll haben die Vff. die Entmischungsmethoden von G. KRAUS (Durchschütteln der alkoh. Lsg. mit Bal. oder mit Bzn.) und von H. C. SORBY (Durchschütteln der alkoh. Lsg. mit CS_2) am Verhalten der rein isolierten Stoffe Carotin u. Xanthophyll geprüft und gefunden, daß das Verf. von KRAUS (richtig ausgearbeitet) der Methode von SORBY überlegen ist für die Abtrennung des Xanthophylls vom Chlorophyll, und daß es unmöglich ist,

mit einer von diesen beiden Methoden Carotin zu beseitigen, da dieses nicht in den Alkohol geht.

	Carotin	Xanthophyll
Formel	$C_{40}H_{56}$	$C_{40}H_{54}O_2$
Ansehen	kupferige Blättchen (aus CS_2 + A.)	pleochromatische, dunkel- braunrote Täfelchen mit stahlblauem Reflex
Krystallhabitus bei mikro- skopischen Krystallen	rhombenförmige beinahe quadratische Form (aus PAe.)	trapezförmig, mit häufiger Zwillingsbildung (aus Holzgeist)
Farbe in der Durchsicht	rot	gelb bis orange
Schmelzpunkt (unter Zersetzung)	167,5—168°	172°
Löslichkeit in niedrig- siedendem Petroläther	beträchtlich löslich	unlöslich
Löslichkeit in Alkohol	kalt fast unlöslich, heiß sehr schwer löslich	kalt ziemlich schwer lös- lich, heiß ziemlich leicht l.
Löslichkeit in Aceton	recht schwer löslich	leicht löslich
Löslichkeit in kaltem Schwefelkohlenstoff	spielend löslich	ziemlich schwer löslich

Mit der KRAUSSchen Methode beobachteten die Vff. an frischem Pflanzenmaterial, daß sich ein sehr großer Teil der gelben Chlorophyllbegleiter aus den Extrakten durch Verteilung der Farbstoffe zwischen A. (oder Holzgeist) und Ben. (oder Bsl.) abtrennen läßt. Die gelbe, alkoh. Schicht, die man dabei bekommt, enthält das Xanthophyll oder vielleicht allgemeiner die Farbstoffe der *Xanthophyllgruppe*. So findet man gerade die alkohollöslichen, gelben Verbb. in der *lebenden Pflanze* verbreitet. — Die physiologische Rolle des außerordentlich weit verbreiteten Carotins liegt nach einer Hypothese in der Mitwirkung bei der Assimilation des CO_2 , wahrscheinlich ist jedoch die Annahme ARNAUDs, daß es einen Anteil an der *Sauerstoffatmung* (Funktion als O-Überträger), also an der Lieferung der Energie für die Lebenstätigkeit hat. Diese Annahme läßt sich auch auf das Xanthophyll ausdehnen und gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, daß nebeneinander in den Blättern der KW-stoff $C_{40}H_{56}$ und das Oxyd $C_{40}H_{54}O_2$ auftreten. Es ist wohl möglich, daß Carotin O überträgt, und daß es dabei O aufnimmt. Danach wäre Xanthophyll noch nicht das Endprod. der O-Aufnahme. — Die neue Formel des Carotins läßt Beziehungen in seiner Konstitution zu den Terpenen vermuten, auf der anderen Seite vielleicht zum Phytol, $C_{40}H_{80}O$, dem Alkohol des Chlorophylls.

Experimenteller Teil. Die Vff. beschreiben zuerst die Isolierung von Carotin aus getrocknetem und monatelang aufbewahrtm Brennesselkraut (es ist zweckmäßiger aus grünen Blättern zu gewinnen); ferner die Gewinnung von Xanthophyll aus Blättern über die Mutterlauge des Chlorophyllinkaliums. Es sei wegen Einzelheiten der Herst. auf das Original u. wegen vollständiger Angabe der Eigenschaften auch auf den theoretischen Teil verwiesen. — *Carotin* wird am besten aus sd. Methylalkohol umkrystallisiert; es enthält beim Umkrystallisieren aus Alkoholen oder beim Ausscheiden aus A. mittels CS_2 $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Mol. Krystallalkohol; häufig eingekerbte vierseitige Blättchen (aus Ä.), l. in höher sd. Lg., l. in 900 Tln. h. Ä., ll. in Bsl., all. in Chlf. Sehr verd. Lsgg. sind intensiv gelb, konsentriertere tief orange-

farbig, Legg. in CS_2 oder in anderen Lösungsmitteln mit Zusatz von CS_2 , sind selbst in starker Verdünnung rot; Krystalle haben kupferähnliche Oberfläche und samtartigen Glanz; hat nicht den Geruch nach Veilchen oder Crocus; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, beim Verdünnen fallen grüne Flocken aus, die nicht unverändertes Carotin darstellen. Absorptionsspektrum siehe Original. — Absorbiert rasch O im Dunkeln und bei Ausschluß von Feuchtigkeit (über 11 Atome O) und wird dabei gebleicht. Schüttelt man die Chlf.-Lsg. des Oxydationsprod. mit konz. H_2SO_4 , so färbt sie sich teerartig, in sehr großer Verdünnung dunkelbraun; die Chlf.-Lsg. bleibt farblos. — *Carotiniodid*, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{J}_2$; aus der gesättigten, äth. Lsg. des Carotins und $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes an J in äth. Lsg. Rosetten von dunkelvioletten, kupferig glänzenden Prismen und Spießen; das Pulver ist dunkelviolett, in der Durchsicht unter dem Mikroskop erscheinen dünne Krystalle hellgraublau; sintert unter Zers. langsam zwischen 140 u. 170°; wl. in Ä. mit etwas grünlichgelber Farbe, sl. in Chloroform.

Xanthophyll, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$; läßt sich besonders aus Holzgeist gut umkrystallisieren; krystallisiert daraus und aus A. mit 1 Mol. Krystallmethyl- und -äthylalkohol, welche es im Vakuum langsam abgibt (einmal erhielten die Vf. auch Krystalle, welche CS_2 zu enthalten schienen); lanzett- und keilförmig zugespitzte Prismen (aus Ä.); das Pulver hat mennigeähnliche Farbe. 1 g löst sich in etwa 700 ccm h., 5000 ccm k. Holzgeist und in 300 ccm h. Ä., sl. in h. Amylalkohol, l. in h. Bzl. und CS_2 , sl. in Chlf., Phenol, h. Eg., unl. in Glycerin; sehr verd. Legg. sind goldgelb, werden in größerer Konzentration bis zu orangerot, in CS_2 sind auch verd. Legg. rot. Das Absorptionsspektrum in alkoh. Lsg. besteht aus einer Endabsorption im Violett und zwei breiten Bändern im Blau und Indigoblau, die im Vergleich zu Carotin ein wenig verschoben sind. — Xanthophyll ist eine indifferente Substanz; die äth. Lsg. reagiert aber mit starker Lauge unter B. eines unl. Salzes; beim Kochen der amylalkoh. Lsg. mit Na tritt Entfärbung ein; wird in Eg.-Lsg. von Chromsäure leicht oxydiert; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe; durch W. werden daraus grüne Flocken gefällt; l. in starker alkoh. HCl, besonders bei kurzem Erwärmen mit reingrüner Farbe, die bald in Blau umschlägt; gibt mit konz. HNO_3 beim Erwärmen eine ungefärbte Lsg., woraus sich beim Verd. farblose Flocken ausscheiden. Ist gegen O mindestens so empfindlich wie Carotin u. wird schließlich vollständig gebleicht; es nimmt 36,55% (etwa 13 Atome) O auf; das Oxydationsprod. (*Verb.* $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{13}$?) bildet mkr. weiße, rhombenförmige Blättchen (aus Methylalkohol + Ä.), die sich über 100° aufblähen und bis 140° langsam schmelzen; es gibt mit konz. H_2SO_4 rotbraune Lsg., l. sich in HNO_3 dunkelbraun, die Fl. hellt sich beim gelinden Erwärmen plötzlich auf; es löst sich träge in k. Soda, leichter in sehr verd. NaOH mit rotgelber Farbe, die Sodalsg. ist heiß tiefer gefärbt, als in der Kälte; ist gegen Permanganat unbeständig. — *Xanthophylliodid*, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{J}_2$; aus frisch aus Holzgeist umkrystallisiertem Xanthophyll in äth. Lsg. und (nicht überschüssigem) Jod; büschelförmig angeordnete dünne Prismen von dunkelvioletter Farbe und metallischem Glanz; swl. in Ä. mit gelber Farbe, swl. in CS_2 mit gelbroter, in Chlf. mit gelbbrauner Farbe; unreine Präparate geben grünliche Legg.; hat keinen Schmelzpunkt. (LIEBIGS Ann. 355. 1—28. 25/7. [30/4.] Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polytechnikums.) BLOCH.

J. W. Brandel, *Pflanzensfarbstoffe*. Vf. bespricht in Fortsetzung seiner früheren Erörterung (S. 910) die durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome im Chinonmolekül durch Hydroxyl entstehenden *Oxychinone* und die sich von diesen, sowie von ihren Äthern ableitenden *Chinhydrone*, besonders auch die alkylierten *Verbb.*, deren Eigenschaften und V. er angibt. (Pharmaceut. Review 25. 238—41. August.) HEILE.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile*. (11. Mitteilung.) (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 134; C. 1906. I. 1100.) Die vom Vf. angewendete Arbeitsweise besteht jetzt meist darin, daß die Flechten zuerst mit Ä. und dann mit fast sd. Aceton extrahiert werden. In besonderen Fällen wird statt des Acetons Chlf. verwendet. — *Usnea articulata* var. *intestiniformis* ergab: *d-Uminsäure*, *Barbatinsäure* (das Na-Salz bildet vierseitige, schiefwinklige, längliche Blättchen aus W.) u. eine neue S., die als *Articulatsäure*, $C_{14}H_{10}O_{10} + H_2O$ (?), bezeichnet wird. Abgestumpfte, farblose Blättchen aus A. Färbt sich gegen 240° , sintert gegen 260° . Intensiv bitter. Frisch gefällt sl. in Ä., kristallisiert wl. in Ä., ll. in A., unl. in Bal., PAe., Chlf. $FeCl_3$ gibt braunrote Färbung. — *Ramalina armorica* ergab: *Atranorin* u. folgende beiden neuen SS.: *Armoricasäure*. Mkr. Nadeln aus A. oder Eg. Bräunt sich gegen 240° , sintert gegen 260° . Intensiv bitter, wl. in h. Chlf., Ä., unl. in Bal. u. PAe. $FeCl_3$ färbt braunrot. *Armorsäure*, $C_{13}H_{10}O_7 + H_2O$. Farblose, langgestreckte, schräg abgestumpfte Blättchen aus Aceton + W., sl. in A. und Ä., wl. in Chlf., unl. in Bal. und PAe., F. $226-228^\circ$ unter Zers. $FeCl_3$ färbt blauviolett.

Evernia furfuracea ergab eine neue S.: *Physodylsäure*, $C_{23}H_{20}O_8$. Weiße Nadelchen aus Eg., F. 192° , ll. in Ä. und A., wl. in Bal. und Chlf., unl. in Ba. Gibt mit $FeCl_3$ blaugrüne Färbung. Kocht man die S. in wss. Leg. mit Bariumhydrat, so wird CO_2 abgespalten, u. es entsteht eine neue, als *Physodol*, $C_{23}H_{20}O_6$, bezeichnete Substanz. Bräunliche, amorphe M., ll. in h. Bal., sl. in Ä., A., Eg. $FeCl_3$ gibt violette, Chlorkalk dunkelrote Färbung. F. ungenau, über 120° . Mit Essigsäureanhydrid bei $80-90^\circ$ liefert die Physodylsäure *Diacetylphysodylsäure*, $C_{23}H_{22}(C_2H_3O)_2O_7$, [nicht $C_{23}H_{22}(C_2H_3O)_2O_8$, wie früher angegeben]. Weiße Nadeln aus Eg., F. 158° . Liefert bei der Verseifung *Physodsäure*, $C_{23}H_{24}O_7$ (nicht $C_{23}H_{24}O_8$) vom F. 192° , die demnach das Anhydrid der Physodylsäure darstellt. Bei der vorhererwähnten Acetylierung entsteht außerdem *Triacetylphysodsäure*, $C_{23}H_{24}(C_2H_3O)_3O_7$. Glasige M., sl. in verd. Eg., F. 74° , ll. in A. Neben der Physodylsäure lieferte die genannte Flechte *Boernersäure*, $C_{24}H_{20}O_8$. Krystalle aus Eg., F. 200° , wl. in h. Bal. — $C_{24}H_{20}O_8K + 2H_2O$. Mkr. Schuppen oder Prismen. — *Triacetylboernersäure*, $C_{24}H_{22}(C_2H_3O)_3O_8$, entsteht mit Essigsäureanhydrid bei $80-90^\circ$. Weißes, amorphes Pulver, F. $66-68^\circ$, ll. in A. u. Ä. Furevernsäure wurde nicht gefunden, dagegen eine rote S., die der *Furfuracinsäure* von ZOFF entsprach, sich aber mit Tierkohle entfärben ließ u. dann weiße, kugelige Aggregate vom F. 118° bildete. Vf. nennt diese S. *Furevernsäure*.

Parmelia physodes var. *vulgaris* ergab *Caprarsäure*, *Atranorin*, *Boernersäure* und *Physodylsäure*, aber keine Physodsäure. — *Menegazzia pertusa* (= *Parmelia pertusa*) ergab *Atranorin* und geringe Mengen eines weißen, kristallinischen, indifferenten Körpers und eine amorphe S. (*Furinacinsäure*?), aber keine Caprarsäure und Physodsäure.

Cladina dstricta enthielt *l-Uminsäure*, dagegen konnte die indigoblaue *Destrictinsäure* von ZOFF nicht erhalten werden. — *Cladonia rangiferina* var. *silvatica* (= *Cladina A silvatica*) lieferte *d-Uminsäure* und eine neue S., die als *Silvatsäure*, $C_{11}H_{10}O_7$ = $C_{11}H_{10}O_6(COOH)(COOCH_3)$, bezeichnet wird. Weiße Nadeln aus Aceton, F. 100° , ll. in Ä. und A., wl. in Bal. und Chlf., unl. in W. Liefert bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) *Norsilvatsäure*, $C_{20}H_{16}O_7$. Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. Aceton, F. 109° , ll. in Ä. und A., sl. in Bal., wl. in Chlf., unl. in W.

Cetraria islandica lieferte *Proto- α -lichesterinsäure* und *Protolichesterinsäure*. Letztere ergab beim Kochen mit Barytleg. eine indifferente Substanz vom F. 280 bis 285° , die beim Behandeln mit Eg. anscheinend eine S. abscheidet.

Tornabenia chrysophthalma und *Tornabenia flavicans* var. *eroces*

ergaben nur *Physcion*. — *Tornabenia flavicans* var. *acromela* (*Physcia acromela*) lieferte neben *Physcion* eine neue Substanz, die *Acromelin*, $C_{17}H_{16}O_8$, genannt wird. Farblose Nadeln aus Eg., F. 242°, sl. in Ä. und A., swl. in Bzl. und Chlf., swl. in Bsn., unl. in W. Löst sich allmählich in Alkali und ist anscheinend ein Lacton. Wird durch Essigsäureanhydrid nicht acetyliert, sondern in das isomere *Isoacromelin* übergeführt. Farblose Krystallblätter, F. 188°. Kocht man *Isoacromelin* mit Barytsg., so wird CO_2 abgespalten, und es entsteht ein neuer, *Acromelol* genannter Körper von der Zus. $C_{16}H_{16}O_8$. Farblose Prismen aus verd. Eg., F. 134°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg. Neben *Acromelin* ergab die Flechte noch eine neue Verb.: *Acromelidin*, $C_{16}H_{16}O_8$. Kleine, körnige Krystalle, sl. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg., F. 162°. — *Tornabenia flavicans* var. *cinerascens* liefert *Acromelin*, aber kein *Physcion*. — *Tornabenia flavicans* (= *Teloschistes flavicans*) ergab *Physcion* u. *Acromelin*. — *Phiscia leucomelas* enthielt *Atranorin* und eine S. vom F. gegen 175°, die noch nicht näher untersucht wurde.

Urcularia scruposa var. *vulgaris* liefert ein Gemenge von *Lecanorsäure* u. *Orsellinsäure*. Dies Gemisch wurde vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 364) irrtümlich als eine neue Verb. (*Sordidasäure*) angesehen. Diese S., sowie die *Diploschistesäure* von ZOFF und die *Patellarsäure* u. β -*Patellarsäure* von WEIGELT sind daher zu streichen. Neben der *Lecanorsäure* wurde noch eine S. gefunden, die mit $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ Blaufärbung gibt, die aber noch nicht isoliert werden konnte.

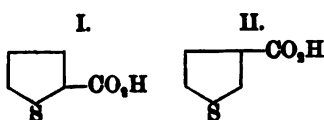
Hämatomma coccineum var. *abortivum* ergab *Atranorin*, *Hämatommin* u. *Hämatommidin*. Eine andere *Hämatomma coccineum* var.? enthielt *Hydrohämatommin*, *Zeorin*, *Atranorin* und *Coccinsäure*, sowie *Lecanorsäure*. — *Biatora lucida* lieferte in sterilem Zustand nur *Rhizocarpsäure*, in fruktifizierendem Zustand außerdem *Atranorin*. — *Rhizocarpon geographicum* f. *geronticum* ergab *Parellsäure* u. *Rhizocarpsäure*. Beim Behandeln mit Sodalsg. geht letztere in *Nor-rhizocarpsäure* über. Beide SS. geben bei der Veresterung den gleichen *Diäthylester* der *Nor-rhizocarpsäure*, $C_{16}H_{26}O_7$. Prismen aus A., F. 171°. Die *Rhizocarpsäure* ist demnach die *Estersäure* der *Nor-rhizocarpsäure*. Die früher als *Lepraria candelaria* beschriebene Flechte wird jetzt als sterile Form von *Calicium flavum* erkannt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 1—57. 28/6. [März.] Feuerbach.) POSNER.

G. L. Voerman, *Über die Monocarbonsäuren des Thiophens*. Der Vf. behandelt die Frage der α -*Thiophencarbonsäure*. Durch VICTOR MEYER ist schon auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß sie kein reiner chemischer Körper ist; dann war es aber unbegreiflich, warum sie nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden konnte. V. MEYER vermutete, daß α - und β -Säure vielleicht isomorph wären, also in allen Verhältnissen zusammen krystallisieren konnten. Vf. prüfte nun die freien SS. (α u. β , sowie α) in physikochemischer Hinsicht u. daraufhin, ob die Ursache der Eigentümlichkeiten der S. α sich nicht auf B. eines oder mehrerer Molekular-verb. oder auf B. von Mischkrystallen von α - u. β -S. zurückführen lasse. In der Tat konnte er durch Best. der Erstarrungskurven von Gemischen der beiden klar zeigen, daß eine B. von Mischkrystallen stattfindet, u. die krystallographische Best. durch F. M. JÄGER ergab, daß die beiden SS. eine Reihe von isodimorphen Gemischen bilden mit einer Lücke für den Gehalt von 22,5% bis zum Gehalt von 61—62% β -S. Die Krystalle zeigen teilweise den Typus der S. α , teilweise den der S. β , diejenigen des Typus α werden weniger und weniger in der Brechung positiv durch Zufügung der S. β u. nahe der Lücke selbst negativ (wie β -S. selbst), behalten indes die charakteristischen optischen Eigenschaften der α -S. Die Krystalle des Typus β zeigen überall negative Doppelbrechung. In bezug auf die elektrische Leitfähigkeit der Gemische ergab sich eine sichtliche Übereinstimmung zwischen

den gefundenen und den nach dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz berechneten Werten. Man kann daraus auf nichts schließen, was auf eine Verb. zwischen beiden SS. hinweist, weil sie sich ganz und gar wie zwei schwache selbständige SS. verhalten.

Aus alledem geht hervor, daß die α -S. einen Haltepunkt in der Reihe der Mischkrystalle vorstellt und sich aus ungefähr 82—83% α - und 18—17% β -S. zusammensetzt. Der Vf. erhielt auch Anzeichen, daß eine Trennung möglich wäre; als er ein Gemisch aus 85,3% α - und 14,7% β -S. (Erstarrungspunkt 120,3°) aus h. W. umkrystallisierte, erhielt er ein Gemisch vom Erstarrungspunkt 121,6°, entsprechend einer Zus. von 89% α - und 11% β -S.; als er ferner ein Gemisch von 70% α -S. mit 30% β -S. fraktioniert krystallisierte, erhielt er Gemische mit variierendem Gehalt an 60% α - (u. 40% β -) bis zu 92% α - (und 8% β -) S., ohne bisher eine der SS. daraus rein gewinnen zu können. — Hinzuweisen sei noch darauf, daß der entferntere Platz des S-Atoms in der β -S. eine vierfach kleinere Dissoziationskonstante zur Folge hat als bei der α -Säure.

Experimentelles. α -Thiophencarbonsäure (I); man trägt 11,5 g Acetothionon ($C_4H_7SC(=O)CH_3$) mit 12 g NaOH in 1 l W. ein, setzt portionenweise 40 g $NaMnO_4$ gelöst in 1 l W., zu, läßt über Nacht stehen, erhitzt auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der grünen Farbe, filtriert, neutralisiert mit HCl bis zur schwach alkal. Reaktion, konsentriert auf etwa 250 ccm und fügt nach dem Erkalten 9 g H_2O_2 von 30%, verd. mit dem eigenen Volumen W., zu. — Monokline (oder auch triklone?) Nadeln aus Lösungsmitteln oder nach dem Schmelzen (nach JAEGER), F. 126,2°; die gesättigte, wss. Lag. enthält 0,75% S. bei 24,9°; 100 K = 0,0316. —

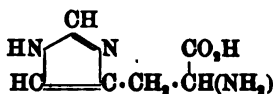


β -Thiophencarbonsäure (II); Darst. aus β -Thiolen [zu dessen Herst. aus trockenem, bromwasser-saurem Natrium und P_2S_5 nach VOLHARD und ERDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 454) ist es nicht nötig, nur mit kleinen Mengen zu operieren]; man chloriert kochendes β -Thiolen

unter Zusatz von 10% PCl_5 im direkten Sonnenlicht, bis 2 Atome Cl eingeführt sind, erhitzt das Prod. mit $CaCO_3$ (3 Gewichtsteile des Thioltolens) und mit W. (10 Gewichtsteile) 4 Stdn. lang auf 130°, destilliert den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf über, reinigt ihn über die Disulfidverb., oxydiert ihn mit $KMnO_4$ u. KOH u. reduziert die beigemengte, im Kern chlorierte S. mittels Na_2Hg in wss. Lag. — Monokline, prismatische Nadeln (nach JAEGER) aus W., F. 138,4°; die gesättigte, wss. Lag. enthält bei 25° 0,43%; 100 K = 0,0078. — α -Thiophencarbonsäure; beginnt bei 115° zu schmelzen, ist bei 118—119° vollständig geschmolzen. — Ein eutektischer Punkt der Gemische von α - und β -S. liegt bei 110,8°, mit einer Zus. des Gemisches von 57,5% α - und 42,5% β -S.; eine Leere erstreckt sich von Gemischen mit 25% bis zu solchen mit 60,5% β -S. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 293—310. Aug. [Jan.] Amsterdam. Lab. f. organ. Chemie an d. Univ.) BLOCH.

Franz Knoop, *Abbau und Konstitution des Histidins*. (Vgl. auch WINDAUS, KNOOP, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 143; 8. 407; FRÄNKEL, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 156; C. 1905. II. 830; 1906. II. 789; I. 1616.) Es ist dem Vf. gelungen, nacheinander zwei und drei C-Atome aus Oxydesaminohistidin abzubauen und so schließlich freies Imidasol aus dem Histidin darzustellen. Damit ist der Beweis für den Imidasolcharakter des Histidins erbracht. Aus Oxydesaminohistidin entsteht bei der Oxydation mit HNO_3 Imidasolglyoxylsäure, aus dieser mit H_2O_2 in saurer Lag. Imidasolmonocarbonsäure; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert diese CO_2 und gibt freies Imidasol. Oxydiert man dagegen Oxydes-

aminohistidin mit Bariumpermanganat und H_2SO_4 (3 Atome O), so entsteht Imidasolessigsäure. Damit ist die Konstitution des Histidins endgültig aufgeklärt als die eines β -Imidasolalanins (Formel nebenstehend).

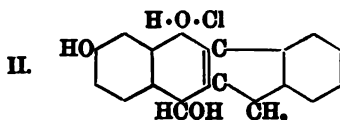
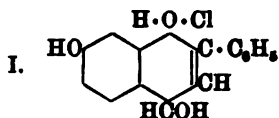


Da nach KNOOP und WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; Beitr. z. chem. Physiol. u.

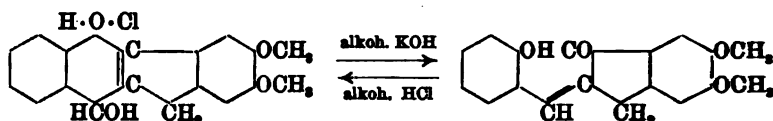
Pathol. 6. 392; C. 1905. I. 1142. 1462) die Entstehung von α -Diketonen und Formalddehyd bei Einw. von verd. Alkalien auf Glucose in ammoniakal. Lag. zur B. von Imidasolderivaten führt, die *Anwesenheit von Imidasolkörpern nun auch im Eiweißmolekül* sichergestellt ist, so gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß die im Glucosespaltungsgemisch stattfindende Kuppelung des N auch bei der Synthese von Eiweißkernen im Pflanzenorganismus von Bedeutung sei (*Beziehung zwischen Kohlehydraten u. Eiweißmolekül*). — Das Histidin, β -Imidasolalanin, zeigt in seiner Seitenkette eine bemerkenswerte Analogie zu den anderen kernhaltigen Eiweißspaltprodd. Phenylalanin, p-Oxyphenylalanin (Tyrosin) u. Indolalanin (Tryptophan). Es steht zu erwarten, daß bei der Fäulnis aus Histidin die homologen Imidasolcarbonsäuren entstehen, genau wie sich aus Phenylalanin Benzoesäure, Phenylessig- und -propionsäure, aus Tyrosin die entsprechenden Oxyssäuren bilden; bei der Darmfäulnis könnten sie dann Anlaß zur B. analoger Fäulnisprodd. im Harn geben, wie es bei den Benzolderivaten die homologen Hippursäuren, bei den Oxyphenylderivaten die gepaarten Schwefel- u. Glucuronsäuren, bei Indolderivaten die indicangebenden Substanzen sind.

Experimenteller Teil. Histidin. Darst. etwas modifiziert nach FRÄNKEL und PAULY. — *Imidasolglyoxylessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$; man führt 10 g Histidinchlorid mit AgNO_3 in Oxydesaminohistidin über und kocht dieses mit 10 ccm W. und 40 ccm HNO_3 (D. 1,4) 6 Stdn. unter Rückfluß; entsteht auch aus unverändertem Histidin und HNO_3 dieser Konzentration. Bräunt sich bei 220° , ist bei 290° verkohlt; wl. in k. W. und in A.; unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — NH_4 -Salz; Krystallbüschel, mäßig l. in W.; gibt mit CuSO_4 krystallinische Fällung. — *Oxim*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$; farblose Nadeln, F. 229° . (Bei der Darst. aus Oxydesaminohistidin bildet sich neben der S. ein in NH_3 unl., aus h. W. in Drusen krystallisierender Rückstand, der bei 300° schm. und wahrscheinlich *Imidasolaldehyd* ist.) — *Imidasolmonocarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$; ist auch im Oxydationsgemisch aus Oxydesaminohistidin und HNO_3 enthalten; aus Imidasolglyoxylessigsäure, Essigsäure und H_2O_2 ; Krystalle (aus W. und A. oder Aceton), Zersetzungspunkt 286° ; ll. in W., unl. in den organ. Lösungsmitteln; gibt mit AgNO_3 gallertartigen, mit ammoniakal. Ag-Lag. keinen Nd. Sublimat fällt. — Phosphorwolframat; Rhomben (aus h. W.), l. im Überschuß. — *Imidasol-essigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; aus 4 g Oxydesaminohistidin in 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und 7,0 g $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ in 100 ccm H_2O . Fächerförmig angeordnete Nadeln (aus W. + Aceton); F. 220° unter Zers.; ll. in W., swl. in A., unl. in anderen organischen Lösungsmitteln; wird von HgCl_2 gefällt. — Phosphorwolframat; dünne, oft farbenartig angeordnete Nadeln. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 111—19. Juni. [22/3.] Freiburg i/B. Med. Abt. d. chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Einige Derivate des γ -Pyranols, welche mit einigen Derivaten des Brasilins und Hämateins verwandt sind.* (Vorläufige Mitteilung. Vgl. S. 601.) *o*-Oxybensaldehyd und seine Derivate



kondensieren sich mit Derivaten des *Acetophenons* oder *Hydrindons* zu Derivaten des γ -*Pyranols*. So erhält man aus β -*Resorcyraldehyd* u. *Acetophenon* beim Sättigen ihrer Lsg. in Eg. mit HCl 7-Oxy-2-phenyl-1,4-benzopyranolhydrochlorid (I) (vgl. BLOW, SICHERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3889; C. 1902. I. 121). Analog entsteht aus 1-Hydrindon 7-Oxy-2,3-indeno-1,4-benzopyranolhydrochlorid (II), Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$. — *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. — *Aurochlorat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3 \cdot \text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — 7-Oxy-5,6-dimethoxy-2,3-indeno-1,4-benzopyranolhydrochlorid entsteht bei der Kondensation von β -Resorcyraldehyd und 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon durch HCl in Methylalkohol. Diese Pyranole entstehen auch aus *o*-Oxybenzal-1-hydrindonen durch alkoh. HCl, in die sie durch alkoh. KOH zurückverwandelt werden:



(Proceedings Chem. Soc. 23. 149—50. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ

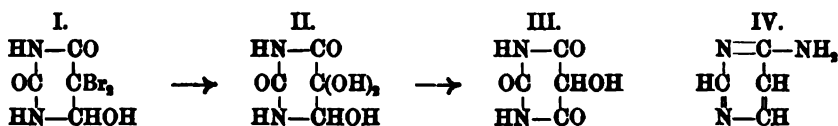
Ernest Fourneau, *Synthetische Ephedrine*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] 20. 481; C. 1905. I. 232.) Von EMDE (Arch. der Pharm. 244. 269; C. 1906. II. 1420) ist je ein Golddoppelsalz des Cholinchlorhydrats, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, vom F. 104 u. 151° u. ein Platindoppelsalz vom F. 216—218° beschrieben worden. Vf. erbringt den Nachweis, daß das Goldsalz vom F. 151° in der Tat dem erwähnten Cholin, das Goldsalz vom F. 104° und das Platinsalz vom F. 216—218° aber dem Cholin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ entspricht. — Zur Darst. des Cholins $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ behandelte Vf. das sich von diesem Cholin ableitende Monomethyl- und Dimethylaminderivat (l. c.) mit Jodmethyl und verwandelte das in beiden Fällen entstehende Jodmethylat vom F. 148° (l. c.) durch AgCl in das korrespondierende Chlormethylat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ONCl}_4\text{Au}$, Blättchen aus verd. A., F. 103—104°, swl. in W., ll. in A., wird durch sd. W. zers. $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ONCl})_2\text{PtCl}_4$, kleine orangefarbene Krystalle aus salzsäurehaltigem W., F. 219—220°, swl. in A., relativ ll. in h. HCl-haltigem W. Pikrat, dunkelgelbe Nadeln aus W., F. 143°, zers. sich erst weit oberhalb dieser Temperatur, wl. in k. W., sl. in h. W. Das Chlorhydrat blieb sirupös. Aus der Identität dieser Au- u. Pt-Salze mit den von EMDE beschriebenen vom F. 104, bzw. 216—218° ergibt sich die Stellung der OH-Gruppe in dem aus Allylbenzol u. HOJ entstehenden Jodhydrin zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$.

Zur Darst. des Cholins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, bzw. des *Phenyläthylcarbinoltrimethylammoniumhydrats* erhitzte Vf. das Chlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Kp_{20} . 142°, erhalten aus Chlorpropylaldehyd u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Trimethylamin in Ggw. von Bzl. 5—6 Stdn. auf 126°. Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ONCl}$, oktaedrische Prismen aus absol. A., F. 210° unter Zers. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ONCl}_4\text{Au}$, goldgelbe Nadeln, F. 155°, zers. sich bei 190°, swl. in W., sl. in A. Pt-Salz, kleine Blättchen, zers. sich bei 230°, ohne zu schm., swl. in W., ll. in A. Das freie Cholin zers. sich bei der Dest. im Vakuum in Trimethylamin u. einen mit Zimtalkohol isomeren Alkohol vom Kp_{21} . 101—102°.

Aus Monomethylamin u. dem eben genannten Chlorhydrin entsteht das fünfte synthetische Ephedrin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, ölige Fl., Kp_{21} . 170°, kristallisiert aus der gleichen Gewichtsmenge PAe. in glänzenden Prismen vom F. 70°, welche beim Trocknen im Vakuum matt werden und verschmieren. Chlorhydrat, nicht hygroscopische Blättchen aus A. + Aceton, F. 130°, wl. in Aceton. Au-Salz,

F. 108—110°, zers. sich weit oberhalb dieser Temperatur, wl. in W. — *Dimethylaminoäthylphenylcarbinol*, $C_8H_9 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp_{60} 182°, krystallisiert aus der gleichen Gewichtsmenge PAe. in sechseitigen Tafeln, F. 55°. Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}ONCl$, Blättchen aus sd. absol. A., F. 128°. wl. in Aceton, ll. in sd. absol. A. Au-Salz, Nadeln, F. 120°, zers. sich bei 160°, wl. in W., ll. in A. Pt-Salz, F. 130° unter Zers., ll. in W. Jodmethylat, $C_{11}H_{15}ONJ$, Nadeln aus A. + Ä., F. 118°. Chlorhydrat des Benzoylderivates, $C_{15}H_{19}O_2NCl$, Nadeln aus A. + Ä., F. 167°, ll. in Aceton und A. Chlorhydrat des Cinnamylderivates, Nadeln aus A. + Ä., F. 179°. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 593—602. 18/6.) DÜSTERBEHN.

Henry L. Wheeler u. Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über eine Farbprobe für Uracil und Cytosin*. 21. Mitteilung. (Vgl. JOHNSON und HEYL, S. 449.) Wird *Uracil* oder *Cytosin* in Bromwasser gelöst und die Lösung mit Barytwasser im Überschuß versetzt, so entsteht auch in verdünnten Lösungen ein purpurfarbener oder violetter Niederschlag, bezw. eine entsprechende Färbung. Die Bildung des purpurfarbenen Niederschlages beruht darauf, daß *Uracil* und ebenso *Cytosin* durch Bromwasser zuerst in *Dibromoxyhydrouracil* (I.) übergeführt werden. Dieses Dibromderivat ist gegen Alkalien sehr empfindlich. Wirkt überschüssiges $Ba(OH)_2$ auf dasselbe ein, so werden die beiden Br-Atome abgespalten und *Isodialursäure* (II.) gebildet, die dann in *Dialursäure* (III.) umgelagert wird. Schon BEHREND u. ROSEN (LIEBIGS Ann. 251. 244) haben beobachtet, daß sowohl *Isodialursäure* als auch *Dialursäure* mit $Ba(OH)_2$ einen violetten Niederschlag geben. Daß *Dialursäure* gebildet wird, geht daraus hervor, daß man *Alloxantin* erhält, wenn man den frisch bereiteten Ba-Nd. in HCl löst, Ba durch verd. H_2SO_4 entfernt u. die Lsg. im Exsiccator zur Trockene verdampft. *Dialursäure* wird an der Luft zu *Alloxantin* oxydiert, *Isodialursäure* dagegen nicht. Das von BEHREND (LIEBIGS Ann. 229. 18) aus 4-Methyluracil dargestellte *Dibromoxyhydromethyluracil* gibt mit $Ba(OH)_2$ keine Färbung. Auch das von JONES (Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 20; C. 1900. I. 285) dargestellte *Bromoxyhydrothymin* gibt keine Färbung. *Isocytosin* gibt bei der Einw. von Bromwasser ein mit dem *Dibromoxyhydrouracil* nicht identisches Bromderivat, das bei vorsichtigem Zusatz von Barytwasser eine intensive blaue Färbung gibt. Diese unterscheidet sich von der durch *Cytosin* hervorgerufenen Färbung durch den ausgesprochen blauen Ton und besonders dadurch, daß sie bei Zusatz von überschüssigem Barytwasser sofort verschwindet. Dieses Verhalten kann als genaue Probe für *Isocytosin* benutzt werden. — *6-Aminopyrimidin* (IV.), das zum Vergleich dargestellt wurde, gibt mit Brom- u. Barytwasser keine Färbung.



Ausführung der Probe: Ca. 5 ccm der zu prüfenden Lsg. versetzt man bis zu bleibender Färbung mit Bromwasser. Überschüssiges Brom wirkt störend und muß, besonders wenn nur geringe Mengen *Uracil* oder *Cytosin* zugegen sind, durch Luft entfernt werden. Auf Zusatz von überschüssigem Barytwasser erscheint dann fast augenblicklich die Purpurfärbung. Sehr verd. Lsgg., welche die Probe nicht direkt geben, verdampft man zur Trockene, nimmt den Rückstand in etwas Bromwasser auf, entfernt das überschüssige Brom u. setzt Barytwasser zu. 0,001 g *Uracil* gibt dann eine deutlich rötlichblaue oder Lavendelfärbung. Beim *Cytosin* ist es ratsam, die Lsg. mit Bromwasser zu erwärmen und nach dem Abkühlen wie sonst zu verfahren; doch muß man dann dafür Sorge tragen, daß vor dem Zusatz

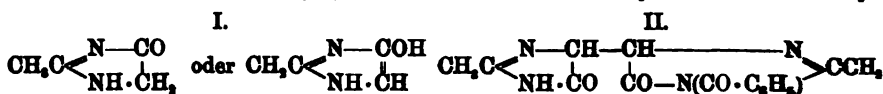
des Barytwassers etwas überschüssiges Brom vorhanden ist, weil Dibromoxyhydruracil bei längerem Kochen mit W. in 5-Bromuracil übergeht, das mit Barytwasser keine Färbung gibt. 5-Bromuracil wird aber durch Bromwasser wieder in Dibromoxyhydruracil zurückverwandelt. Pikrinsäure wirkt störend und muß vor Ausführung der Probe entfernt werden.

Dibromoxyhydruracil, $C_4H_4O_2N_2Br_2$ (I.). B. 5 g Uracil werden in 20 ccm W. suspendiert, etwas mehr als 15 g Br₂ zugesetzt u. durch Erwärmen gelöst. Große, farblose Prismen (aus W.), F. 205–206° unter Aufbrausen. Ist in W. leichter l. als Uracil, ll. in A., fast unl. in Ä. Die wss. Lag. ist neutral, wird aber beim Kochen sauer und scheidet dann 5-Bromuracil aus. Dementsprechend wird durch $AgNO_3$ nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen $AgBr$ ausgefällt. Alkoh. KOH ruft in der alkoh. Lag. ähnlich gefärbte Ndd. hervor, wie $Ba(OH)_2$. Die gefärbten Alkalisalze unterscheiden sich vom Ba-Salz dadurch, daß sie bei der Einw. von W. sofort zers. und entfärbt werden. — 6-Aminopyrimidin (IV.). B. 2,6-Dichlorpyrimidin (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1690; C. 1905. I. 1536) wird durch alkoh. NH_3 in 2-Chlor-6-aminopyrimidin übergeführt. 1 g des letzteren verdampft man mit 20 ccm farbloser, kons. HJ zur Trockene und dampft den Rückstand mehrere Male mit SO_2 -Lag. ein. Die farblose Lag. behandelt man mit überschüssigem Ag_2SO_4 , entfernt aus dem Filtrate Ag durch H_2S und nimmt den sirupösen Verdampfungsrückstand des Filtrates in sd. A. auf. Es scheidet sich dann ein saures Sulfat, $C_4H_5N_2 \cdot H_2SO_4$ (farblose Prismen, F. 143°) aus. Die aus dem sauren Sulfat erhaltene freie Base ist in W. sl. Die wss. Lag. wird durch Phosphorwolframsäure u. Pikrinsäure gefällt. $AgNO_3$ fällt aus der neutralen Lag. ein in NH_3 l. Ag-Salz. (Journ. of Biol. Chem. 3. 183–89. Juli. SHEFFIELD Lab. of Yale-Univ.)

ALEXANDER.

H. Finger, *Einwirkung von Iminoäthern auf Aminoester*. Vf. hat vor einiger Zeit (Journ. f. prakt. Chem. [2] 74. 154; C. 1906. II. 1124) mitgeteilt, daß sich Bensimidoäther mit Anthranilsäureester zu Chinazolinderivaten kondensieren. Diese Rk. ist jetzt unter Anwendung verschiedener aromatischer Imidoäther und aliphatischer Aminofettsäureester näher studiert worden. Die Resultate sollen später mitgeteilt werden.

Mit aliphatischen Iminoäthern wurden (teilweise in Gemeinschaft mit W. Zeh) folgende Verbb. erhalten: *Methylglyoxalidon*, $C_4H_5ON_2$ (I.). Aus Acetimidooäther und Glycinester in molekularen Mengen unter Kühlung. Weißer Nd. F. 140 bis 141°, sl. in W., unl. in Ä., ll. in h. A. Läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren. Chlorhydrat, $C_4H_5ON_2 \cdot HCl$. Aus alkoh. Lag. durch Krystallisation oder Fällung mit Ä. Zu Drusen vereinigte Nadelchen. Die Base wird von Alkali beim Kochen gespalten und ließ sich bisher nicht alkylieren. Mit Diazoniumverbb. entstehen Ansofarbstoffe. — Verb. $C_{12}H_{14}O_2N_4$ (II.?) entsteht aus dem Glyoxalidon mit Benzoyl-



chlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Weiße Blättchen aus A. F. 216–218° unter Zers. — *Dibenzoylmethylglyoxalidon*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$. Aus der Base mit Benzoylchlorid und Pyridin. Weiße Nadelchen aus A. F. 128°.

III. $C_6H_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH-C} \begin{array}{l} \text{N-C=CH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH-CO} \end{array} \end{array}$ — *Dibenzylidenmethylglyoxalidon*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (III.) durch Erhitzen von Methylglyoxalidon mit Benzaldehyd oder durch Schütteln der alkal. Lag. der Base mit Benzaldehyd und Fälln mit Essigsäure. Krystalle aus A. F. 218°.

Trichloracetonitril bildet beim Behandeln mit A. und HCl *Trichloracetamid*. — *Monochloracetiminodihydriäther* nach PINNERS Methode dargestellt, bildet eine bei gewöhnlichen Druck nicht unzers. sd. Fl. Riecht pyridinartig und bewirkt heftige Entzündung der Schleimhäute. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 76. 93—97. 20/7. Darmstadt. Inst. f. organ. Ch. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

H. Finger, *Neue Methode zur Darstellung von Chinasolinderivaten*. Vf. findet, daß *Acetiminodihydriäther* u. *Bensiminodihydriäther* (wahrscheinlich also alle *Iminodihydriäther*) sich mit *Isatoessigsäure* unter Abspaltung von CO₂ u. A. zu *Anhydroacetyl-o-aminobenzamid* vereinigen. So wurden die schon bekannten Verbb.: α -Methyl- β -ketodihydrochinasolin, C₈H₉ON₂ und α -Phenyl- β -ketodihydrochinasolin, C₁₄H₁₁ON₂, erhalten. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 76. 97. 20/7. Darmstadt. Inst. f. organ. Ch. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

A. Wörnberg, *Zur Kenntnis des Jodothyris*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. studierte den Jodweißkörper der Schilddrüse u. dessen Spaltprod., besonders die jodbindenden Gruppen im Jodthyreoglobulin. Er erhielt nach OSWALD ein öliges und ein braunpulveriges Jodothyris, welche beide jodreich, l. in Alkali, unl. in W. und verd. SS. waren und negative ADAMKIEWICZsche, MILLONsche u. EHRLICHsche (p-Dimethylaminobenzaldehyd) und positive Xanthoproteinkr. gaben; die Biuretkr. fiel beim öligen Prod. negativ, beim pulverigen positiv aus. Mehrstündiges Erhitzen mit W. unter Druck (6 Atm.) ruft positiven Ausfall der MILLONschen Rk. hervor. Danach ist die Annahme der Jodierung des Tyrosins im Jodthyreoglobulin gerechtfertigt. Im Zusammenhalt mit den BLUMSchen Angaben (Ztschr. f. physiol. Ch. 24. 159) handelt es sich um *Dijodtyrosin*. Das Verhalten des Tryptophans zu p-Dimethylaminobenzaldehyd nach Bearbeitung im PAPINSchen Topf ist ähnlich dem am dejodierten Jodothyris beobachteten. Das V. von jodiertem Tryptophan im Jodothyris kann als sehr wahrscheinlich angenommen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 125—30. Juni. Charkow. Physiol.-chem. Lab. der Univ.)
BLOCH.

Physiologische Chemie.

F. Scurti u. S. Caldieri, *Über den biologischen Kreislauf der Mineralstoffe in den Seetalgen*. Bei Fortführung der Untersuchungen von SCURTI (Gas. chim. ital. 36. II. 619; C. 1907. I. 281) stellten Vf. fest, daß man bei den Seetalgen 2 Gruppen von Elementen zu unterscheiden hat. Die erste Gruppe, umfassend Cl, Ca, Mg, K, Na u. Si, häufen sich allmählich an, entsprechend dem Fortschreiten der Sporifizierung. Nach ihrem Eintritt beobachtet man auch die allmähliche Abnahme an diesen Elementen. Die andere Gruppe umfaßt die 2 Elemente Jod und Phosphor. Über das Verhalten des Jods hat bereits SCURTI (l. c.) ausführlich berichtet. Auch Phosphor wird während der Sporifikation absorbiert, häuft sich aber im Gegensatz zu der ersten Gruppe nach beendeter Reife weiter an, so daß er seinen Höchstgehalt im Winter erreicht. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 225—33. [Febr.] Rom. Agrikulturchem. Vera-Stat.)
ROTH-Cöthen.

H. Hérissé und Ch. Lefebvre, *Über die Gegenwart von Raffinose in Taxus baccata* L. Vf. isolierten aus den Blättern u. jungen Zweigen von *Taxus baccata* Raffinose neben etwas Saccharose u. einem neuen Glucosid, dem Taxicatin. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 56—62. 16/7. Paris. École sup. de Pharm., Lab. von BOURQUELOT.)
DÜSTERBEHN.

Henry G. Smith, *Neuere Arbeiten über die Eucalypten*. Eucalypten werden

heutsutage, außer in ihrer Heimat Australien, in Amerika, Südafrika, Indien, Algier und Italien kultiviert, ein Zeichen, daß man sich der Wichtigkeit, die diese Bäume als Lieferanten von Nutzholz, äth. Ölen und gerbstoffhaltigen Prodd. besitzen, bewußt geworden ist. In Australien gibt es nicht weniger als 200 genau beschriebene Arten, deren größerer Teil auch chemisch untersucht worden ist; über die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser neueren Unters. berichtet Vf. in seinem Vortrage. Er streift dabei kurz botanische Fragen, soweit sie für das Verständnis der Ergebnisse chemischer Forschung von Bedeutung sind, namentlich auch den Zusammenhang, der sich zeigt in der Aderung der Eucalyptusblätter und dem V. gewisser Bestandteile in den aus ihnen dest. Ölen.

Die Eucalypten sind hauptsächlich äth. Öl liefernde Bäume; die Eucalyptusöle, die in Australien allein jährlich in Mengen im Werte von 40—50000 Pfund Sterl. gewonnen werden, dienen vorwiegend pharmazeutischen Zwecken. Für Parfümeriezwecke geeignet erscheint das Öl von *Eucalyptus Macarthuri*, das weder Cineol noch Phellandren, dafür aber mindestens 60%, *Geranylacetat* neben etwas freiem *Geraniol* enthält; das aus den jungen Schößlingen dieses Baumes, der in Neu-Süd-Wales nahe PADDYs river vorkommt, gewonnene Öl ist eher noch reicher an Ester als das Öl aus ausgeweideten Blättern. Eine andere Eucalyptusart, die wegen ihres äth. Öles wertvoll werden dürfte, ist *E. Staigeriana* (lemon scented ironbark), deren Öl nicht weniger als 60%, *Limonen* (hauptsächlich die I. Modifikation) u. 16%, *Citral* enthält; das Öl riecht sehr aromatisch, stark an Citronenöl erinnernd. Das Öl von *E. citriodora* besteht zu ungefähr 90% aus Aldehyden, hauptsächlich *Citronellal*; wenn die Gesteungskosten dieses Öles herabgemindert werden könnten, würde es ein gutes Material zum Parfümieren von Seifen usw. abgeben. Diese Art ist ein gutes Beispiel dafür, daß überall, wo sie wächst, das Öl in Zus. und Charakter konstant bleibt; so wird man allgemein nie phellandrenhaltige Öle von *E. Smithii* oder *E. Globulus* erhalten, von *E. dives* und *E. radiata* keine solchen, die irgendwie beträchtliche Mengen von Cineol enthalten, usw.

Die Cineol führenden Arten sind die zahlreichsten, da dieser Bestandteil in größerer oder geringerer Menge in den meisten Eucalyptusölen vorkommt. Als hauptsächlichste Lieferanten cineolreichen Öles kommen vornehmlich *E. Smithii*, dann *E. Globulus* in Betracht; andere Arten, die ebenfalls cineolreiche Öle und in guter Ausbeute liefern, sind *E. cordata*, *E. pulverulenta*, *E. Morrisii*, *E. polybractea*, *E. Maidenii* und *E. cinerea*. Was die quantitative Best. des Cineols in diesen Ölen angeht, so hält Vf. die H_2PO_4 -Methode, obwohl sie keineswegs vollkommen ist, für die brauchbarste.

Freie organische Säuren sind bei der Rektifikation roher Eucalyptusöle mehrfach gefunden worden; außer Essigsäure hat man aber bisher keine andere genauer charakterisieren können. *Methyl*-, *Äthyl*-, *Isobutyl*- u. *Amylalkohol* wurden im Destillationswasser des Öles von *E. amygdalina* nachgewiesen; Amylalkohol scheint hauptsächlich als Ester der *Eudesmiasäure* im Öle von *E. aggregata* vorzukommen, ebenso in allen den Ölen, die demjenigen von *E. saligna* verwandt sind. Ester scheinen in größerer oder geringerer Menge in allen Eucalyptusölen vorzukommen; in größerer Menge finden sie sich u. a. in den Ölen von *E. umbra*, *E. saligna*, *E. cinerea*, *E. Maidenii*, *E. gonicalyx*, *E. botryoides*. In einigen dieser Öle sind Ester der *Valeriansäure* enthalten; wo *Amygvalerianat* vorkommt, findet sich gleichzeitig auch der entsprechende Aldehyd.

Von anderen in Betracht kommenden interessanten Bestandteilen der Eucalyptusöle erwähnt Vf. noch die folgenden und ihr V.: *Eudesmol* (*E. Camphora*), *Aromadendral* (*E. salubris*; alle die als „Box“ bezeichneten Arten, namentlich diejenigen, die kein Phellandren führen), *Piperiton* (*E. piperita*), das charakteristische

Sequiterypen (E. Dawsoni, E. eximia, E. nova-anglica, E. affinis, E. haemastoma) u. endlich *Pinen*.

Schließlich berichtet Vf. noch über die gerbstoffführenden Ausscheidungen der Eucalypten, die *Kino*-Arten, und die aus diesen bisher isolierten Verbb., sowie das V. beträchtlicher Mengen von *Calciumoxalat* in den Rinden gewisser Eucalyptus-Arten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 851—57. 15/8. [12/6.*] Sydney.) HELLE.

Marco Soave, *Der Stickstoff des Zeins in Beziehung zum Gesamtstickstoff und zum Stickstoff der anderen Proteinsubstanzen im Mais*. Zur Unters. gelangten vier italienische und eine amerikanische Maisprobe. Im Mittel stellt der N des Zeins im Maiskorn 32,65%, des Gesamt-N und 36,6% des N der Proteinsubstanzen dar. Vorwiegend oder fast ausschließlich findet sich das Zein im Endosperm. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 193—207.) ROTH-Cöthen.

Marco Soave, *Über die biochemische Funktion des Zeins*. Aus den Unters. geht hervor, daß das Zein aus dem Endosperm, in dem es sich findet (vgl. vorst. Ref.), in das Embryo wandert, sobald die Keimung beginnt. In diesem erleidet dann das unveränderte oder wenig veränderte Zein die hydrolytische enzymatische Einw. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 244—47.) ROTH-Cöthen.

Gino Ettore Marchetti, *Über die Zusammensetzung von Viola odorata L. Vorläufige Mitteilung*. 100 g frische Blumen von *Viola odorata* L., Varietät *Princesse de Galles*, entstehen dem Boden mit der Asche 1,044 g Mineralsubstanz und 100 g Blätter 1,386 g. 100 Tle. Asche der Blumen enthielten: 2,1 CaO, 8,96 P₂O₅, 4,89 MgO, 37,14 K₂O, sowie 18,946 Fe₂O₃ + Al₂O₃; 100 Tle. Asche der Blätter: 5,2 CaO, 6,214 P₂O₅, 31,67 K₂O, 7,6 SiO₂ und 15,45 Fe₂O₃ + Al₂O₃. Auf 100 Tle. frische Blätter ergibt sich 0,0219 CaO, 0,0935 P₂O₅, 0,3877 K₂O, sowie 0,5922 organischer N; auf 100 Tle. frische Blätter 0,072 CaO, 0,0861 P₂O₅, 0,4389 K₂O und 0,8085 organischer N. *Viola odorata* bedarf daher einen Boden, in dem Ca u. P₂O₅ nicht fehlen, und K u. N reichlich vorhanden sind. Mehr als die Blüten entstehen die Blätter Nährstoffe dem Boden, weshalb man gerade die Blätter möglichst als Dünger dem Boden wiedergeben soll. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 234—36. [23/2.] Verona. Landw. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Eug. Charabot und G. Laloue, *Über die Wanderung der Biestoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 640—46. 20/6.; C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 201—3. [16/7.*] — C. 1907. I. 903. ROURE-BERTRAND FILS.) DÜSTERBEHN.

O. Dony u. J. Van Duuren, *Beitrag zur geregelten Untersuchung der Oxydasen in tierischen Geweben*. Nach einer eingehenden Erörterung der Vorgänge bei der Autoxydation und Katalyse im allgemeinen kommen die Vf. auf die pflanzlichen Oxydasen, insbesondere die *Laccase* und *Tyrosinase* von BERTRAND, zu sprechen; die bisherigen Annahmen über ihre Wirkungsweise im Organismus werden einer ausführlichen Kritik unterzogen. Daran schließt sich eine Darlegung unserer heutigen Kenntnisse über tierische Oxydasen, wobei namentlich die Arbeiten von SCHMIEDEBERG, ABELOUS und insbesondere die von MEDWEDEW (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 65. 249; 74. 193; 81. 540; C. 99. I. 849; 1900. II. 771) über quantitative Messungen der Wirksamkeit der *Aldehydase*, d. i. des Enzyms, welches Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydiert, Berücksichtigung finden.

Methoden zur Best. der Oxydationstätigkeit der Gewebe. Zur Ermittlung dieser Größe benutzt man nach dem Vorgange von SCHMIEDEBERG allgemein die Fähigkeit der Oxydasen, *Salicylaldehyd* zu *Salicylsäure* zu oxydieren; die

letstere wird sodann quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke eignet sich das colorimetrische Verf.; es liefert aber befriedigende Resultate (Fehler 2–3%) nur dann, wenn man in der Weise arbeitet, daß man im Colorimeter die mit FeCl_3 versetzte zu untersuchende Lsg. von reiner Salicylsäure mit einer Salicylsäurelsg. von bekanntem Gehalt vergleicht und das Mittel der oberen u. unteren Ableseung nimmt. Verdünnung der zu prüfenden Lsg. auf gleiche Farbtintensität mit der Vergleichslsg. gibt ganz unsichere Werte. Die Färbung der Salicylsäure mit FeCl_3 wird ferner durch die Ggw. freier SS. stark beeinflußt; da Salicylaldehyd die gleiche Farberscheinung gibt, ist er vor der Ausführung der Best. aufs sorgfältigste zu entfernen. Die nicht genügende Beachtung dieser Fehlerquellen dürfte die Resultate der früheren Autoren stark beeinflußt haben. Zur Best. der Salicylsäure in Auszügen tierischer Organe ist das Verf. nicht geeignet. Das alkalimetrische Verf. von ABELOUS (vergl. BARDIER, Experimentaluntersuchungen über den Mechanismus der Oxydationen im Organismus, Toulouse, 1896) liefert stets zu hohe Werte.

Beobachtungen über die Trennung von Salicylsäure und Salicylaldehyd. SO_2 oxydiert sich in äth. Lsg. rascher zu Schwefelsäure als in wss., daneben entstehen wahrscheinlich aus dem Ä. mit Wasserdampf flüchtige organische SS. Die B. der H_2SO_4 erfolgt im Lichte schneller als im Dunkeln. Die Ggw. von Salicylsäure beschleunigt die Oxydation in äth., verlangsamt sie in wss. Lsg. — Da der Best. der Salicylsäure in dem Falle, um den es sich hier handelt, eine Abtrennung des Salicylaldehyds durch Schütteln mit einer Bisulfitlsg. vorausgehen muß, so entsteht stets durch Oxydation der SO_2 -haltigen Ätherlsg. an der Luft H_2SO_4 ; diese ist es also, welche das alkalimetrische Verf. der Best. der Salicylsäure unmöglich macht. — Zur Trennung von Salicylsäure und -aldehyd verfährt man wie folgt: Eine kalt gesättigte Lsg. von Natriumbisulfit bleibt mit dem Aldehyd mindestens 24 Stdn. in Berührung, dann wird gelinde mit Ä. durchgeschüttelt und nach 1–2 Stdn. längstens abgehoben; nur bei dieser Arbeitsweise gelingt es, sämtlichen Aldehyd in die Bisulfitverb. überszuführen. Schüttelt man dagegen von vorn herein die äth. Lsg. des Aldehyds mit der Bisulfitlsg., oder läßt man auch nur den Ä. nach dem vorausgegangenen Stehen des Aldehyds mit der wss. Bisulfitlsg. länger als 2 Stdn. damit in Berührung, so bleibt ein Teil des Aldehyds in der Ätherlsg., besonders wenn gleichzeitig noch Salicylsäure zugegen ist. Auch durch dreimaliges Ausschütteln der Ätherlsg. mit der Bisulfitlsg. läßt sich ihr nicht aller Aldehyd entziehen.

Best. der Salicylsäure mit Brom. Salicylsäure liefert mit Brom in saurer Lsg. bei Ggw. von KJ quantitativ Tribromphenol (ELION, Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 211), welches mit Wasserdampf übergetrieben und gewogen werden kann. Bei kleinen Mengen vorhandener Salicylsäure ist das gefundene Tribromphenol zur Umrechnung auf Salicylsäure nicht durch den theoretischen Wert 2,37, sondern durch 2,1 zu dividieren. Die Anwendung der Methode auf aus Organen isolierte Salicylsäure erfordert einige Vorsichtsmaßregeln, die im Original nachzulesen sind.

Extraktion der Salicylsäure aus Auszügen von Organen. Allgemeiner Gang des Versuches. Frische, aufs feinste zerkleinerte Kalbaleber (200–300 g) wird in 0,65%ig. NaF-Lsg. (1 l) suspendiert. Nach 24 Stdn. wird die klar überstehende Fl. abgehoben, mit etwas Soda versetzt, in 2–3 Portionen geteilt, darauf Salicylaldehyd zugefügt und in sorgfältig evakuierter u. verschlossener Flasche einige Tage bei 40° erhalten. Nach beendeter Oxydation koaguliert man durch Zugabe von 2–3 cem verd. H_2SO_4 und Erwärmen auf 85°, filtriert, wäscht sehr sorgfältig mit H_2SO_4 -haltigem h. W. aus, übersättigt die gesamten Filtrate mit Soda u. verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit Ä. extrahiert, der Auszug mit W. versetzt und der Ä. abgedunstet. Die hinterbleibenden 50 cem werden mit HCl neutralisiert, mit 40 g NaHSO_4 versetzt, 24 Stdn. stehen gelassen u. dann

dreimal mit Ä. ausgeschüttelt. Die in den Ätherextrakten enthaltene Salicylsäure wird weiterhin in Tribromphenol übergeführt und gewogen. — Beim Eindampfen einer Salicylaldehyd enthaltenden alkal. Lsg. entsteht keine Salicylsäure, ebenso wenig beim Luftdurchleiten. Bei dem oben angegebenen Verf. wird stets zu wenig Salicylsäure, nämlich nur etwa $\frac{1}{4}$, der vorhandenen Menge, gefunden, offenbar weil ein Teil hartnäckig von den Eiweißstoffen zurückgehalten wird; auch Leitfähigkeitsbest. reiner Eiweiß- u. Salicylsäurelsgg. sprechen dafür, daß die Salicylsäure mit den Eiweißstoffen eine Verb. eingeht. — 5 ccm A. von 95%, lösen 1,65 g Natriumsalicylat, 5 ccm W., 4,1 g.

Oxydation des Salicylaldehyds durch mit NaF versetzte Auszüge aus Kalbsleber. Die Oxydation geht am besten im Vakuum oder im H-Strome, also bei Sauerstoffabschluß vor sich. Die Tätigkeit der Oxydase, wenn es sich überhaupt um eine solche handelt, besteht also nur darin, daß sie die Übertragung des Sauerstoffs von einem in der Fl. vorhandenen oxydierenden Körper auf den Salicylaldehyd erleichtert. — Die Oxydationsfähigkeit der Organisauszüge nimmt spontan ab, wenn sie sich selbst überlassen sind, und zwar bei höherer Temperatur stärker als bei niedriger, doch ist der Rückgang auch bei 0° noch deutlich. Luftzutritt beim Lagern wirkt ebenfalls schädigend. Durch Erhitzen der Extrakte auf 10° und darüber wird die Oxydationswrkg. nicht vernichtet, manchmal bleibt sie sogar fast völlig erhalten. Zusatz von Soda zu den neutralen Extrakten wirkt entgegen der Angabe von MEDWEDEW nachteilig, allerdings nur sehr wenig. — Die Enzymkonzentration im Extrakte ist ohne nachweisbaren Einfluß auf die gebildete Menge Salicylsäure bei gleichbleibender Aldehydkonzentration. Dagegen wächst die Ausbeute an Salicylsäure deutlich bei steigendem Zusatz von Salicylaldehyd u. gleichbleibender Enzymkonzentration, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. — Die Oxydation geht anfangs sehr viel schneller von statten als gegen Ende der Verss. und ist schon nach etwa 2 Tagen beendet. — Die gebildete Salicylsäuremenge ist auch bei möglichst analoger Arbeitsweise großen Schwankungen unterworfen, deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte. Ein wechselnder Oxyhämoglobingehalt der Extrakte steht mit den Schwankungen in keinem Zusammenhang, denn absichtlich zugesetztes Oxyhämoglobin beeinflusst die Resultate in keiner Weise. — Oxyhämoglobinslgg. geben selbst im völligen Vakuum nicht nachweisbar Sauerstoff ab, werden aber schnell, wenn auch unvollständig, reduziert, sobald man etwas Blut zusetzt. Das genauere Studium dieses merkwürdigen Verhaltens ist in Angriff genommen. — Die vorliegenden Verss. gestatten keine sichere Entscheidung darüber, ob die Oxydation des Salicylaldehyds in Auszügen tierischer Gewebe auf die Tätigkeit einer Oxydase zurückzuführen ist oder nicht; tatsächlich lassen sich alle die gefundenen Eigenschaften auch ohne Annahme eines Enzyms erklären. Die Vf. neigen der letzteren Auffassung zu. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 537—638. Sep. v. DONY. August. HÉNAULT Inst. Solvay.)

MEISENHEIMER.

Hermann Hildebrandt, Über das biologische Verhalten von Phenylalkylaminen und Phenylalkylammoniumbasen. Im Anschluß an frühere Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß nach Darreichung von Dimethyl-p-toluidin bei Kaninchen außer Dimethyl-p-aminobenzoesäure noch Dimethyl-o-aminophenol entsteht. Auch Dimethyl-o-toluidin erfährt im Kaninchenorganismus eine Oxydation der CH_3 -Gruppe zu COOH , die S. konnte jedoch nicht isoliert werden. Dimethylanthranilsäure zeigte eine höhere toxische Wrkg. als die p-Verb. Wird als gepaarte Glucuronsäure ausgeschieden. Die Oxydationen werden vom Organismus am Benzolkern in p-Stellung zu einer am Kern vorhandenen Gruppe ausgeführt. Bei der Unters. der Phenylalkylammoniumbasen zeigte es sich, daß Oxydation des direkt am N. stehenden Benzolrestes aus einer sehr giftigen eine ungiftige Verb. macht, während Oxydation

des durch den Methylenrest vom N. getrennten Benzolrestes aus einer relativ ungiftigen Verb. eine giftige macht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 470–80. Mai. Halle. Pharmakol. Inst.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Kühl, *Die alkoholische Gärung durch Hefe*. Zusatz von 5%, A. oder 0,5%, Essigsäure zu Most verzögern die Gärung durch Reinhefe. In Most, dessen Zuckergehalt auf 40%, erhöht ist, bleibt ein beträchtlicher Teil des Zuckers unvergoren; doch ist von diesem Zucker nur ein geringer Bruchteil mit FEHLINGscher Leg. nachweisbar. (Apoth.-Ztg. 22. 728–30. 28/8.) MEISENHIMER.

Matteo Spica, *Über die Reduktion der in einigen Mosten enthaltenen Nitrats während der alkoholischen Gärung*. (Stas. sperim. agrar. ital. 40. 237–43. — C. 1907. II. 996.) ROTH-Cöthen.

Franz Fuhrmann, *Zur Kenntnis der Bakterienflora des Flaschenbieres*. V. *Bacillus flavus*. VI. *Bacillus cerevisiae* (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 309; 17. 356; C. 1906. II. 621; 1907. I. 365). Der *Bac. flavus* bildet auf der Gelatineplatte scharfbegrenzte, gelbe Kolonien und verflüssigt die Gelatine sehr langsam. Der auf festen Nährböden erzeugte gelbe Farbstoff ist l. in W. oder verd. Alkalien u. SS. Der *Bac.* bringt in neutraler Nährbouillon S. hervor, bildet in Peptonwasser kein Indol, fällt beim Wachstum in sterilisierter Milch nach 8 bis 10 Tagen das Casein als schleimige M., die in der Folge wieder gel. wird, u. kann in anorganischen Nährsagg. Asparagin, Ammoniumlactat, -tartrat, -chlorid u. KNO₃, als N-Quellen ausnützen, sofern gleichzeitig besondere C-Quellen in Form von Dextrose, Saccharose, Lactose, bezw. Glycerin dargeboten werden. Lactose wird dabei am wenigsten gespalten.

Der *Bac. cerevisiae* peptonisiert Gelatine nicht, ist fakultativ anaerob u. bildet in Traubenzuckerbouillon kräftig Gas, das aus 50% CO₂, 39% H₂, 8,5% CH₄ und 2,5% N besteht. Indol wird nur in Spuren in Peptonwasser erzeugt. Er wächst in sterilisierter Milch, ohne sie sichtbar zu verändern, und vermag in mineralischer Leg. unter Zugabe von Asparagin, Ammoniumtartrat, -lactat u. -chlorid, bezw. KNO₃, als N-Quellen, und Traubenzucker, Rohrzucker, Milchsucker oder Glycerin als C-Quellen mehr oder minder gut zu gedeihen. Gerade hierin unterscheidet sich der *Bac. cerevisiae* u. in bezug auf seine Wachstumsformen ganz wesentlich vom *Bac. coli*. Letzterer gedeiht gerade bei Milchsuckergaben gut, während *Bac. cerevisiae* dann relativ am schlechtesten fortkommt. — Die morphologischen Eigenschaften beider Bacillen werden eingehend geschildert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 117–27. 13/8. 221–36. 28/8. Gras. Botan. Inst. Techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

W. Omelianski, *Kleinere Mitteilungen über die Nitrifikationsmikroben*. IV. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 8. 785; 9. 63. 113; C. 1902. II. 392. 465. 710.) Bei der Färbung der Nitratbildner mit ZIEHLscher Carbolfuchsinleg. kann man verschiedene Bilder erhalten. Die besten Resultate erhält man bei Anwendung der von THESING (Arch. f. Hyg. 50. 254) zur Sporenfärbung empfohlenen Methode, die Vf. in geeigneter Weise modifiziert hat. — Der Nitritbildner, der am Petersburger Boden gesüchtete *Nitrosococcus*, färbt sich gut nach GRAM, während der Nitratbildner sich durch GRAM entfärbt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 263–64. 28/8. St. Petersburg. K. Inst. f. exper. Med.) PROSKAUER.

W. Wächter, Zur Kenntnis der Wirkung einiger Gifte auf *Aspergillus niger*. Chininchlorhydrat wirkte bedeutend giftiger, als nach den bisherigen Angaben erwartet wurde. Die Giftigkeit läßt sich völlig durch HCl aufheben, wenn man davon so viel zusetzt, als zur B. des sekundären Salzes erforderlich ist. Die HCl ist nur dann für den *Aspergillus* giftig, wenn sie im Überschuß und in genügender Konzentration anwesend ist. CuSO_4 und Chinin, ebenso Carbonsäure und Chinin mit oder ohne HCl summieren sich bezüglich ihrer Giftigkeit; indessen sind die Resultate nicht immer eindeutig wegen der chemischen Veränderungen durch das Pepton der Nährlsg. Die Wrkg. des CuSO_4 scheint durch HCl verstärkt, die der Carbonsäure abgeschwächt zu werden. Die toxische Wrkg. der Salicylsäure läßt sich durch HCl ziemlich erheblich steigern; ebenso wirkt HgCl_2 , giftiger bei Ggw. von NaCl oder HCl in der Nährlsg., als allein. Jodkalium u. KClO_3 , für sich allein der Nährlsg. zugesetzt, wirken wenig giftig; werden sie gleichzeitig angewendet, so tritt Giftigkeit durch das ausgeschiedene Jod ein. Die Ursache der Jodausscheidung ist durch die B. von Oxalsäure bedingt. Die Konidienbildung unterdrückende Wirkung des Fluornatriums kann bis zu einem gewissen Grade durch NaCl aufgehoben werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 176 bis 184. 13/8. 272—88. 28/8. [Februar.] Berlin-Dahlem. Pflanzenphysiol. Inst. d. K. Gärtnerei-Lehranstalt.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rosengren, Das Säuern des Rahms bei niedriger Temperatur. Unter „normaler Säuerung“ wird das Reifen des Rahms in 18—20 Stunden verstanden u. als geeignetste Temperatur hierfür eine solche von 16—20° gehalten. Da Rahm im allgemeinen pasteurisiert und hierauf auf 10—12° abgekühlt wird, so muß er vor dem Einleiten der Säuerung erwärmt und nach deren Beendigung wieder auf die günstigste Ausbutterungstemperatur von 10—12° abgekühlt werden. Vf. hat nun durch Verss. nachgewiesen, daß das Säuern auch bei relativ niedrigen Temperaturen (12°) normal verläuft und somit das verteuern und zeitraubende Erwärmen und Abkühlen des Rahms vermieden werden kann. Es ist indes hierbei zu beachten, daß je nach der Temperatur der Säuerung die für das Ausbuttern geeignetste Temperatur — d. i. eine solche, bei der die Butter nach Schluß des Ausbutterns eine zu ihrer Bearbeitung passende Konsistenz hat — wechselt; ist erstere hoch (ca. 16 bis 20°), muß letztere niedrig sein (ca. 10—12°), ist erstere niedrig (ca. 12—14°), muß letztere höher sein (ca. 15—16°). Es ist also, je nach zeitlichen und örtlichen Verhältnissen, die Anfangstemperatur für die Säuerung so zu wählen, daß sich die Endtemperatur zugleich nahezu zum Ausbuttern eignet. Einen schädlichen Einfluß auf den Ertrag an Butter und deren Güte scheint die bei niedrigen Temperaturen verlaufende Säuerung nach den bisherigen Erfahrungen nicht auszuüben, auch ist hierbei eine größere Menge „Säure“ zur Einleitung der Säuerung nicht erforderlich. (Mælkeritidende 19. 818—25. Alnarp (Schweden); Milch-Ztg. 36. 338—39. 20/7. Ref. J. KAUFMANN.)

RÜHLE.

H. Grosse-Bohle, Die hygienische Überwachung des Verkehrs mit Milch. Es genügt nicht mehr, Fälschungen der Milch aufzudecken und zu verhüten, sondern es muß, namentlich im Hinblick auf die hohe Säuglingsterblichkeit, die Milch auch in bezug auf ihre Sauberkeit u. ihren Zersetzungsgrad, in gewissen Fällen auf das Vorhandensein ungekochter Milch u. oft auf Konservierungsmittel geprüft werden. Die Angaben über den Schmutzgehalt der Milch gehen weit auseinander; als Durchschnittswerte hierfür werden angegeben 1,79—27,6 mg in 1 l. Die „Verein-

barungen“ sehen 10 mg in 1 l als zulässigen Höchstgehalt an. Von den verschiedenen Verf. der *Best. des Milchschnitzes* hält Vf. das GERBERsche für das geeignetste; es ist nötig, die Milch 24 Stdn. lang in den Schnitzfängern zu lassen; der Schmutz hat sich dann im graduierten Teile desselben abgesetzt. Vf. hat gefunden, daß bis 10 mg Schmutz u. etwas darüber das Gewicht des trockenen Schmutzes u. das Volumen des Bodensatzes in dem $\frac{1}{4}$ l fassenden Schnitzfänger einander annähernd proportional sind, derart, daß 10 mg Schmutz in 1 l etwa $\frac{1}{10}$ ccm Schmutz in Schnitzfänger, 5 mg Schmutz etwa $\frac{1}{20}$ ccm entsprechen. Da Marktmilch zumeist unter 5 mg Schmutz in 1 l enthält, ist Vf. der Ansicht, daß eine Milch mit mehr als 5 mg (entsprechend 0,05 ccm) in W., A. und Ä. unl. Schmutzes in 1 l als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes bezeichnet werden sollte. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß nur der kleinere Teil (nach LÜHRIG 10%) des in die Milch gelangten Kuhkotes sich unl. abscheidet, während der größere Teil sich löst; es würden also 5 mg Schmutz etwa 50 mg Kuhkot in 1 l entsprechen. Zur Erkennung des Zersetzungsgrades, der Frische der Milch dient die *Best. des Säuregrades* u. die Prüfung mittels der *Alkoholprobe*. Vf. schlägt vor, erstere genau nach dem Verf. von SOXHLET-HENKEL durch Titration von 50 ccm, mit 2 ccm 2%ig. alk. Phenolphthaleinlg. versetzter Milch mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH zu bestimmen und den gefundenen Wert auf 100 ccm Milch zu beziehen; nach den Erfahrungen des Vfa. liegt der Säuregrad frischer, sofort nach dem Melken gekühlter Milch zwischen 5,5 und 7,2, zumeist zwischen 6 u. 6 $\frac{1}{2}$ Graden. Zu der *Alkoholprobe* benutzt Vf. 70%ig. u. 50%ig. A. Milch mit etwa 8 Säuregraden gerinnt selbst mit dem doppelten Volumen des ersteren versetzt nicht, mäßig zersetzte Milch (8–9 Säuregrade) gerinnt damit, aber nicht mit dem doppelten Volumen 50%ig. A., Milch mit 9 Säuregraden und mehr gerinnt auch mit letzterem. Da Milch, die mit dem doppelten Volumen 50%ig. A. gerinnt, bereits sauer riecht u. sich nicht mehr unverändert kochen läßt, so hält es Vf. nicht für zu weitgehend, wenn Milch, die diese Probe nicht aushält, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes beanstandet wird. Über den wirklichen Säuregehalt der Milch gibt ihr Verhalten gegen A. verschiedener Konzentration besseren Aufschluß als die Best. ihrer Acidität gegenüber Phenolphthalein, da diese nicht allein von der gebildeten Milchsäure, sondern auch von dem normalen, aber etwas schwankenden Gehalt an sauer reagierenden Milchbestandteilen bedingt wird. Der *Nachweis ungekochter Milch* dient zur Kontrolle von Sterilisierungsapparat- und -anstalten. Von den beiden am meisten hierzu gebrauchten Rkk., der von ARNOLD und der von STORCH, ist die letztere viel empfindlicher, indem sie noch den sicheren Nachweis von 2–3% roher Milch in gekochter gestattet; sie wird ausgeführt, indem zu 10 ccm Milch etwa 5 mg festes p-Phenylendiamin u. 1 Tropfen 2–3%ig. H₂O₂ zugesetzt wird. Zum *Nachweis von Formalin* versetzt Vf. 10 ccm Milch mit 2 ccm konz. HCl und nach dem Durchschütteln mit 1 ccm mit SO₂ entfärbter Fuchsinlg., enthaltend 1 g reines Rosanilinchlorhydrat in 1 l. Größere Mengen Formalin sind nach 10–15 Minuten, kleinere nach einigen Stunden an einer rotviolettten Färbung der Milch zu erkennen. Nach 12 Stunden ist die größte Farbenstärke erreicht, die zu einer colorimetrischen Best. benutzt werden kann; es lassen sich noch 0,005–0,01 ccm Formalin SCHERING in 1 l, d. h. 1 Tropfen in 5–10 l Milch nachweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 78–83. 15/7. [11/5.] Cöln a. Rh.)

RÜHL.

A. Bömer, zum Teil in Gemeinschaft mit A. Schemm und G. Heimsoeth. *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle. I. Über den Gehalt des Rinds- und Hammeltalg an Tristearin*. Es ist als erwiesen anzusehen, daß bei starker Fettfütterung die Fettsäuren des Futterfettes zum Teil in das Milch- und Körperfett übergehen; hieraus folgt aber nicht, daß die Glyceride des Futterfettes

Is solche an diesem Übergange teilnehmen; es spricht hiergegen u. a. die Tatsache, daß das Phytosterin des Futterfettes nicht in das Körperfett übergeht, was ohne öllige Zers. des Futterfettes nicht gut denkbar ist. Seitdem feststeht, daß in den Tier- und Pflanzenfetten die verschiedensten gemischten Glyceride vorkommen, ist zu hoffen, daß sich aus der Kenntnis der Art der Glyceride der einzelnen Fette, namentlich der tierischen, Verff. zu deren Unterscheidung gewinnen lassen werden.

DUFFY (Quart. Journ. Chem. Soc. 5. 197; Journ. f. prakt. Chem. [1] 57. 335. 1852]) und HEINTZ (Journ. f. prakt. Ch. [1] 66. 1. [1855]) haben wahrscheinlich zuerst — vergeblich — versucht, reines Tristearin aus Rinds- und Hammeltalg zu gewinnen; ersterer gibt zur Ermittlung der chemischen Reinheit der Glyceride drei Wege an: 1. Fortgesetzte Krystallisation darf keine Änderung im F. des Fettes hervorbringen. — 2. Der krystallisierte Teil und der in der Mutterlauge gelöst bleibende, nach dem Verdunsten dieser, müssen denselben F. haben oder dürfen hierin nur sehr wenig voneinander abweichen. — 3. Die bei der Verseifung gebildete S. darf ihren F. nicht ändern. HANSEN (Arch. f. Hyg. 42. 1; C. 1902. I. 1115), sowie KREIS u. HAFNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 641; C. 1904. II. 413) haben in Rinds- und Hammeltalg ein Palmitodistearin als in Ä. unlöslichstes Glycerid gefunden.

Vff. erklären den doppelten F. von aus dem Schmelzfluß schnell abgekühlten Glyceriden durch das Vorliegen zweier physikalisch verschiedener Modifikationen; es bildet sich zunächst eine labile Modifikation, die bei dem sogen. ersten F. (Tristearin 55°) in die stabile übergeht, welche den zweiten F. zeigt (Tristearin 72°); aus Legg. krystallisierte Glyceride besitzen nur einen F., und zwar annähernd den der stabilen Modifikation. Diese Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation findet auch allmählich bei Zimmertemperatur statt; die letztere entsteht auch aus einem Schmelzfluß sofort bei sehr langsamem Abkühlen desselben. Vff. nennen den sogen. „ersten“ F. den „Umwandlungspunkt“.

Untersuchungsverfahren der Vff. In bezug auf die Herst. der Schmelzröhrchen, Einbringung der Substanz in diese usw. wird auf frühere Angaben (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1. 82; C. 98. I. 638) verwiesen, ebenso hinsichtlich der Korrekturen der beobachteten FF. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 4. 1071; C. 1902. I. 225). Es wurde stets ein und dasselbe HUGERS-HOFFSCHE Normalthermometer verwendet, das bis zum Teilstriche -20° in die als Heizflüssigkeit benutzte konz. H_2SO_4 eintauchte. Die angegebenen Temperaturen sind unkorrigiert. Die Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen geschah so, daß in das Schmelzröhrchen stets die aus Legg. krystallisierte Substanz hineingebracht und ihr F. bestimmt wurde. Hierauf wurde das Thermometer samt Schmelzröhrchen aus der Heizfl. herausgenommen, sofort etwa 10 Sekunden in W. von 15° eingetaucht, hierauf in ein anderes H_2SO_4 -Bad von Zimmertemperatur gebracht und dieses sofort wieder erwärmt. In der Nähe des erwarteten Umwandlungspunktes wurde die Heizflamme entfernt und als dieser diejenige Temperatur vermerkt, bei der die Substanz durchscheinend oder ganz durchsichtig geworden war. Bei weiterem Steigen der Temperatur wurde die Substanz wieder trübe und undurchsichtig; es geschah dies etwa 5° über dem Umwandlungspunkt; von da ab fiel die Temperatur in 5—10 Minuten wieder bis nahe auf diesen. Nun wurde wieder erhitzt und die Temperatur, bei der die Substanz schmolz, d. h. klar und flüssig wurde, als F. angegeben. Bei reinen Glyceriden fällt der F. der aus Legg. krystallisierten Substanz mehr oder weniger mit dem F. der aus Schmelzfluß wieder erstarrten Substanz zusammen; liegen aber Gemische mehrerer Glyceride vor, so kann dieser $3-4^{\circ}$ unter jenem liegen. Aus diesen und anderen Gründen muß jener F. als maßgebend angesehen werden; die Best. dieses behält dabei ihre Bedeutung, indem das Verhältnis beider FF. zueinander Schlüsse auf die Rein-

heit der Glyceride zuläßt. Die FF. der natürlichen Fettsäureglyceride liegen zum Teil so nahe beisammen, und ihre Löslichkeitsverhältnisse sind so ähnlich, daß es leicht vorkommen kann, daß, wenn nicht große Substanzmengen in die Mutterlange übergehen, der F. der erhaltenen Krystalle bei 3—4maligem Umkrystallisieren derselbe bleibt, ohne daß ein einheitlicher Körper vorliegt. Infolgedessen gibt nur der zweite von DUFFY (s. o.) angegebene Weg einen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit eines Glycerides und auch nur dann, wenn derartig umkrystallisiert wird, daß das eine Mal der größte Teil des gelösten Körpers wieder ausgeschieden wird, und das andere Mal der größte Teil desselben in der Mutterlange bleibt. Noch zuverlässiger ist es, derartig umskristallisieren, daß man nur so viel Lösungsmittel und so geringe Temperaturen anwendet, daß der größte Teil der Substanz wieder ausgeschieden wird, und daß man dies so oft (20—30 mal) wiederholt, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Haben dann die in den einzelnen Mutterlangen gelösten Glyceride und die jedesmal erhaltenen Krystalle die gleichen FF., so ist anzunehmen, daß ein einheitliches Glycerid vorliegt. Vff. nennen eine derartige Aufteilung einer Substanz „Fraktionierte Lösung“; sie ist bei der Unters. des Hammeltalges durchgeführt worden. Zur Erkennung der Natur der einheitlichen Glyceride dient die Best. der VZ., der SZ. bzw. des Mol.-Gew. der abgeschiedenen Fettsäuren, sowie deren F.

Untersuchung. Vff. haben ihre Unters. über die Glyceride der Fette und Öle am Rinds- und Hammeltalg begonnen, da in beiden Fetten bislang nur 3 88. gefunden worden sind, die Verhältnisse also hier wahrscheinlich am einfachsten liegen. 1. Untersuchung von Rindstalg. Zur Darst. der Glyceride wurden 250 g Rindstalg aus 750 g Ä. umkrystallisiert; nach 3tägigem Stehen im bedeckten Becherglase bei 15—20° wurden 63,8 g Krystalle erhalten. Nachdem sie nach oben angegebenem Verf. 20mal aus Ä. umkrystallisiert worden waren, zeigte das schließlich erhaltene Glycerid folgende FF.:

aus Lsg. krystallisiert
72,1°

aus Schmelzfluß erstarrt
(55,0° Umwandlungspunkt). 71,7°.

u. erwies sich bei näherer Unters. als fast reines Tristearin. Die in den Mutterlangen vom Tristearin enthaltenen Glyceride wurden auf Palmitodistearin untersucht, indes nur ein unreines Tristearin (F. aus Lsg. 70,0°, aus Schmelzfluß 69,0°) gefunden. Der Gehalt des untersuchten Rindstalg an Tristearin belief sich auf etwa 1 1/2 %. Eine den Vff. von KREIS überwiesene Probe des von HAFNER aus Rindstalg dargestellten Palmitodistearins erwies sich als mit etwa 15% Tristearin verunreinigt. — 2. Untersuchung von Rindspreßtalg. 1 kg wurde in 2 l Benzol gelöst; nach 2 Stunden wurde vom Krystallbrei abgenußt, dieser nochmals aus Benzol umkrystallisiert und aus den Mutterlangen 2 weitere Krystallisationen erhalten. Diese wurden, wie oben angegeben, wiederholt aus Benzol (nur je einmal aus Benzol + Ä. oder Ä. und aus Aceton) umkrystallisiert und dadurch ein Glycerid dargestellt, das sich als reines Tristearin erwies u. in einer Menge von 4—5% in dem untersuchten Preßtalge vorlag. Über die Unters. der in den Mutterlangen vorhandenen Glyceride soll demnächst berichtet werden. — 3. Untersuchung von Hammeltalg. 1,5 kg wurden fraktioniert aus Ä. krystallisiert, die 3 Fraktionen jede für sich weiter serlegt und die so erhaltenen 9 Unterfraktionen nach ihren Schmelzpunkten vereinigt zu 2 Fraktionen; von denen die erste die Glyceride mit den Schmelzpunkten über 60°, die zweite die Glyceride mit den Schmelzpunkten zwischen 55 u. 60° umfaßte. Beide wurden dann, um sie von ölsäurehaltigen Glyceriden zu befreien, nach KREIS und HAFNER jodiert. Die aus Lsg. krystallisierten, gereinigten Glyceride zeigten dann die FF. entsprechend von 65,5 u. 58,8°. Sie wurden nun 38-, bzw. 37mal aus Ä.

zum Teil aus Benzol fraktioniert umkrystallisiert; von der 13., bezw. der 34. Fraktion ab bestanden sowohl sämtliche Krystalle beider Reihen, als auch die in den Mutterlaugen enthaltenen Glyceride aus einem einheitlichen, bei rund 72° schmelzenden Körper, der sich bei der Unters. als Tristearin erwies und in einer Menge von ca. 3%, vorlag. Auf die Einzelheiten der Unters. der 3 Talgproben kann hier nicht eingegangen werden. Über die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Tristearins soll demnächst berichtet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 14. 90—117. 15/7. [11/5*.] Münster i. W.) RÜHLE.

W. Arnold, *Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette*. Vf. bespricht zunächst als Fortsetzung und Ergänzung seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 10. 201; C. 1905. II. 1129) eingehend die einzelnen Untersuchungsverf. unter Berücksichtigung verschiedener Verbesserungen und Angabe der einzuhaltenden Versuchsbedingungen und hiernach die Unterss. über die Zus. von POLENSKEschen Fettsäuren und die Ursachen verschieden hoher POLENSKEschen Zahlen. Die gebräuchlichen Speisefette sind nach der Höhe ihrer POLENSKEschen Zahlen einteilen in: 1. Rinds- und Schweinefette, butter- u. cocosfettfreie Margarinen, Speiseöle. — 2. Butterfette. — 3. Cocosfette. — 4. Mischungen von Speisefetten. Die Fette der Gruppe 1. besitzen POLENSKEsche Zahlen von etwa 0,5, deren SS. hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehen. Die Höhe der POLENSKEschen Zahlen von Butterfett wird bedingt von der Capryl-, Caprin-, Laurin- u. Myristinsäure, vielleicht auch von der Palmitinsäure; aus dem wechselnden Gehalte der Butter an diesen SS. folgt das starke Schwanken der POLENSKEschen Zahlen. Da Cocosfett infolge seines hohen Gehaltes an Capryl- und insbesondere an Laurinsäure (etwa 60%) die POLENSKEsche Zahl von Butter beeinflusst, so wäre die Ggw. von Cocosfett in Butter mit zu hoher POLENSKEscher Zahl als Ergänzung dieser durch eine „Caprylsäurezähl“ und eine „Laurin-Myristinsäurezähl“ zu erweisen; erstere steht noch nicht zur Verfügung, da der Caprylsäuregehalt von Butterfett noch nicht genügend hinsichtlich seiner Höhe feststeht, letztere kann man schaffen, wenn man zur Best. der POLENSKEschen Zahl unter sonst gleichen Bedingungen kleine Mengen Butterfett, etwa 0,5 g, verwendet. Die Caprylsäure bleibt hierbei sumeist gelöst, während von der Laurin-Myristinsäure im Verhältnis eine weitaus größere Menge überdestilliert, so daß diese S. die anderen Säuren weitaus überwiegt. Die Best. des Mol.-Gew. gibt dann in diesem, wie in allen anderen Fällen einen Einblick in die Zus. des Fettsäuregemisches. Bei Mischungen von Fetten der Gruppen 1. und 3. gibt die Best. der Laurin-Myristinsäurezähl u. des Mol.-Gew. ihrer SS. einen wertvollen Anhalt zur Beurteilung.

Vf. gibt sehr eingehend an verschiedenen Beispielen an, wie die soeben ganz gedrängt wiedergegebenen Ausführungen zur Beurteilung eines Fettes heranzusehen sind. Infolge der Reichhaltigkeit und des Umfanges dieser Beschreibung muß auf eine kurze Wiedergabe dieses Teiles der Arbeit verzichtet werden.

Der sichere Nachweis kleiner Mengen von Cocosfett und Butterfett, für sich oder nebeneinander, in Rindsfett, Schwoinefett und in Margarine durch das Prinzip der Alkoholanreicherung. Kleine Mengen Cocos- oder Butterfett entziehen sich leicht dem sicheren Nachweise; hier hat das Anreicherungsverf. einzutreten, dessen sich bereits MECKE (Ztschr. f. öffentl. Ch. 10. 8; C. 1904. I. 758) und MORRESCHÖCK (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 7. 586; C. 1904. II. 159) bedienten. Vf. verfährt hierzu folgendermaßen: 150 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 1100 cem 95%ig. A. in einem 2 l-Kolben am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht; darauf läßt man 4—5 Stunden bei $12-14^{\circ}$ stehen, filtriert den Alkoholauszug und destilliert den A. ab. Der ölige Rückstand, das sog. Alkoholfett, wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis es wasser- und alkoholfrei geworden ist,

was etwa 1 Stunde dauert. Das vom Alkoholauszug getrennte, ungelöst gebliebene Rückstandsfett wird geschmolzen und etwa 20 g davon zu demselben Zweck wie das Alkoholfett erwärmt. Die Menge des aus 1 l Filtrat erhaltenen Alkoholfettes beträgt bei Schweine- und Rindsfetten, sowie bei cocos- u. butterfettfreiem Margarine 6–9 g. Vf. hat nun eine Reihe reiner Rinds- und Schweinefette u. Margarine nach diesem Verf. behandelt und hierauf die Ausgangsfette, die Alkohol- und die Rückstandsfette in üblicher Weise untersucht; die dabei gewonnenen analytischen Zahlen wurden als Grundlage für die Beurteilung gemischter Fette benutzt. Es ergibt sich durch diese Unterss., daß die Refraktometer- und Jodzahlen, die REICHERT-MEISSLECHEN und POLENSKEschen Zahlen der Alkoholfette zum Teil erheblich höher sind, als sie die Ausgangs- und Rückstandsfette besitzen, u. daß die Verseifungszahlen der Alkoholfette erheblich kleiner als die der Ausgangs- und Rückstandsfette sind. Dieselben Beziehungen bestehen auch zwischen den einzelnen Zahlen der nichtflüchtigen SS. Das Alkoholfett wird daher folgende Stoffe enthalten: 1. Ester wirklich leichtflüchtiger Fettsäuren. — 2. Unverseifbare Körper (Rohcholesterin). — 3. Olein. — 4. Freie Fettsäuren. Aus dem Vorstehenden folgt, daß die Höhe der POLENSKEschen Zahlen u. die Beschaffenheit ihrer SS. während der Dest. den Ausgangspunkt für die Beurteilung von Alkoholfetten bilden. Vf. führt diese Verhältnisse auf Grund zahlreicher Beispiele näher aus, Erörterungen, die einer kurzen Wiedergabe nicht zugänglich sind. Es sei nur erwähnt, daß die Anreicherungen so erheblich sind, daß man nach diesem Verf. in Mischungen von Rinds- und Schweinefett und butterfettfreier Margarine mit Cocosfett noch so kleine Mengen des letzteren nachweisen kann, wie sie in Wirklichkeit nur selten gefunden werden dürften. Es werden z. B. 1% Cocosfett auf 10–12%, 5% auf 32%, und 10% auf 60% angereichert. Anreicherungsverss. mit reinem u. cocosfethaltigem Butterfett führten nicht zum Ziele, offenbar weil Cocos- und Butterfett in ähnlichem Verhältnisse in A. l. sind; vielleicht haben ähnliche Verss. mit anderen Lösungsmitteln Erfolg. Die schwierige Frage des Nachweises von Cocosfett und Butterfett ist nur mit Hilfe von Verff. zu lösen, die das Cocosfett in mehr oder weniger reiner Form zu gewinnen gestatten. Den Beschluß der Arbeit bildet die Angabe eines für die Unters. von Speisefetten besonders geeigneten Analysenganges. (Ztschr. f. Untern. Nahrge- u. Genußmittel 14. 147–98. 15/7. München. Kgl. Untern.-Anst. f. Nahrge- u. Genußmittel.) RÜHLK.

V. Boulez, *Die Ranzigkeit der Fettkörper*. Vf. betont, daß er schon vor 12 Jahren erkannt hat, ohne allerdings es zu veröffentlichen, daß beim Ranzigwerden vor allem die ungesättigten Fettsäuren verändert werden. So sank ihr Gehalt in einem Falle von 52–38%, und es findet beim Ranziditätsprozeß offenbar eine Hydrolyse der Fettsäure, bzw. ihres Salzes unter Bindung von 1 Mol. W. statt. Neuerdings ist auch WINCKEL (Ztschr. f. Untern. Nahrge- u. Genußmittel 9. 90; Apoth.-Ztg. 20. 690; C. 1905. I. 696; II. 1040) zu ähnlichen Ansichten über den Ranziditätsprozeß gelangt. (Les Corps Gras 34. 35. 15/8.) ROTH-Cöthen.

Otto Krug, *Die Beschaffenheit des Weinextraktes, ein Kennzeichen zur Beurteilung des Weines*. Das Aussehen der in der vorgeschriebenen Weise erhaltenen Extrakte von Nachweinen (Trester- und Hefenweinen) und von Kunstprodd. im Sinne des § 3 des Weingesetzes vom 24/5. 1901 weist für den erfahrenen Weinanalytiker so stark hervortretende Unterschiede gegenüber den Extrakten von Naturweinen auf, daß sie geeignet sind, eine brauchbare Unterlage für die Beurteilung eines Weines abzugeben. Die einzelnen Merkmale sind erschöpfend nicht zu beschreiben; allgemein ist zu sagen, daß Extrakte von Naturweinen und reell ge-

suckerten Weinen aus einer dunkel gefärbten, fast plastischen, glänzenden Substanz bestehen, die von zahlreichen Bläschen durchsetzt ist, während solche von Nachweinen und analysenfest gemachten Prodd. fast durchweg eine mehr körnige, krystallinische Beschaffenheit zeigen, ohne Glanz zu besitzen und B. von Bläschen aufzuweisen. Vorbedingung für Heranziehung dieses Merkmales ist, daß der Wein völlig vergoren und gesund ist. Verwendung von Obstwein, insbesondere des extraktreichen Birnenweines zum Zwecke der Verfälschung von Traubenwein ist durch die Kostprobe zu erkennen. Der Extrakt solcher Verschnitte zeigt ziemlich normale Beschaffenheit. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 14. 117—20. 15/7. [11/5.*] Speyer.) RÜHLE.

Ch. Girard, *Die Destillation des Weines im Vakuum*. Branntweine, gewonnen durch Dest. über freiem Feuer einerseits und im Vakuum andererseits, zeigten folgende Zus.:

	Rotwein, destilliert		Weißwein, destilliert	
	über freiem Feuer	im Vakuum	über freiem Feuer	im Vakuum
Alkohol	45°	42°	44°	45°
Grade SAVALLE	9°	2,5°	über 15°	5°
Säure	0,0960	0,0457	0,1690	0,0213
Aldehyde	0,0522	0,0134	0,1060	0,0416
Furfurol	0,0025	0,0002	0,0440	0,0001
Äther	0,2855	0,1378	0,3320	0,0782
Höhere Alkohole	0,1500	0,1275	0,2350	0,2350
Koeffizient d. Nebenbestandteile	0,5862	0,3246	0,8860	0,3762

Im übrigen sei verwiesen auf GIRAUD und TRUCHON (S. 1006). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 742—44. 5/7.) RÜHLE.

V. Martinand, *Über den Ursprung der Farbstoffniederschläge in den Rotweinen*. Nach den Erfahrungen des Vfs. ist die Schlußfolgerung von TRILLAT (S. 833), wonach die Aldehydbildung im Wein eine, wenn nicht die Hauptursache der B. der Farbstoffndd. ist, nur so weit genau, als es sich um die B. von Farbstoffndd. durch die Aldehyde handelt, während die Annahme, daß die Aldehydbildung die Hauptursache der B. der Ndd. sei, nicht zutrifft. Wie Vf. im Anschluß an seine früheren Unterss. durch direkte Verss. feststellen konnte, ist die direkte Oxydation der Polyphenole des Weines (Tannin und Farbstoff) der Hauptgrund der B. der Farbstoffndd. Diese Oxydation wird hervorgerufen durch zwei verschiedene Oxydanten, von denen die eine sich in allen Früchten vorfindet und zur Oxygenase + Peroxydasegruppe gehört, während die andere, noch energischer wirkende sich in den Kulturen von *Botrytis cinerea* bildet. — In allen Fällen tritt eine Abscheidung von Farbstoff dann ein, wenn der Most oder Wein der Einw. von Luft u. Oxydationsmitteln unterworfen wird. Andererseits bedarf es, wie auch TRILLAT festgestellt hat, einer ziemlich langen Zeit, bis die gebildeten Aldehyde auf die Farbstoffe reagieren. Die Aldehyde sind indessen die hauptsächlichsten Beförderer des Altwerdens der Rot- und Weißweine u. die hierbei entstehenden Ndd. unterscheiden sich von denjenigen, welche ihre B. der Oxydation der Farbstoffe durch die Luft verdanken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 258—59. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

W. Mestresat, *Über die Äpfeläure in den Mosten und Weinen*. Ihr Verbrauch

während der Gärung. Vf. hat in Mosten u. Weinen aus südfranzösischen Trauben den Äpfelsäuregehalt nach dem kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 185; C. 1906. II. 714) von ihm ausgearbeiteten Verf. bestimmt und festgestellt, daß derselbe in den Mosten häufig größer als der Weinsäuregehalt ist, und daß er während der Gärung abnimmt:

	Aramontrauben. Gärung				Carignantrauben. Gärung	
	spontan	durch reine Hefe	nach Zusatz von Disulfit pro l		durch reine Hefe	spontan
			0,10 g	0,40 g		
Most.	1,98	1,98	1,98	1,98	3,23	1,74
15 Tage nach der Gärung. . . .	0,70	1,15	1,18	1,23	2,39	0,64
Verlust.	1,23	0,83	0,80	0,75	0,85	1,10

Eine Wiederholung der Best. nach 2 Monaten ergab keine weitere Abnahme des Äpfelsäuregehalts. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 260—61. [22/7.*]) DÜSTER.

A. Beythien, Welche Anforderungen sind von der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle an die alkoholfreien Getränke zu stellen? Die Herst. alkoholfreier Genußmittel ist erst wenige Jahre alt, so daß sich feste Begriffe über ihre normale Beschaffenheit noch nicht gebildet haben können; insofern sie sich an altbekannte Genußmittel, wie Bier, Wein und Fruchtsäfte, anlehnen, kann man sich durch den Vergleich mit diesen über die an jene zu stellenden Anforderungen Klarheit verschaffen. Man hat zu unterscheiden zwischen alkoholfreien Bieren u. Weinen, den aus Apfel- und Beerenmost hergestellten Getränken und zwischen Erzeugnissen nach Art der künstlichen Brauselimonaden. Als alkoholfreie Getränke, deren Name auf einen Gehalt an Mals hinweist, wie Malsgetränk, Malsol u. a., können nur Erzeugnisse in Frage kommen, die aus W., Hopfen u. Mals, vielleicht unter Ersatz des letzteren zum geringen Teile durch Zucker, hergestellt werden und mit CO₂ gesättigt sind. Alkoholfreie Weine sind durch Sterilisation von Traubenmost oder Entgeisten von Wein und nachherigen Zusatz von Zucker hergestellte Erzeugnisse, gegebenenfalls mit CO₂, gesättigt. Getränke, deren Name, wie Heidelbeermost, Apfelsaft u. a., auf einen Gehalt an natürlichem Fruchtsäften hinweist, dürfen nur den ihrer Bezeichnung entsprechenden, wenn nötig geklärten und mit CO₂ gesättigten Preßsaft frischer Früchte enthalten; Zusatz von W. und Zucker darf nur zur Verbesserung des Geschmacks ohne erhebliche Vermehrung stattfinden. Zusatz weiterer Stoffe, wie Farb- u. Aromastoffe, organische SS., Dörrobstausszüge sind ohne Kennzeichnung unzulässig. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart, wie Apfelblümchen u. a. sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und CO₂-haltigem W. Künstliche Brauselimonaden dürfen nur unter deutlicher Kennzeichnung ihrer Bestandteile in den Verkehr kommen. Alle alkoholfreien Getränke müssen frei von künstlichen Fruchtäthern u. saponinhaltigen Schaummitteln sein; ihr Gehalt an A. soll 0,5 Vol.-%, nicht übersteigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 14. 26—33. 15.7. [10/5.*] Dresden.) RÜHLK

J. M. Albahary, Vollständige Analyse der Frucht von *Lycopersicon esculentum* oder *Tomate*. Die Best. der zweibasischen SS. führte Vf. nach der S. 427 angegebenen Methode mit der Abänderung aus, daß er zuerst die Weinsäure u. dann die Oxalsäure fällte und zur Abscheidung der Bernsteinsäure sich des Ferrichlorids

FeCl_3 , bediente. In den *frischen Tomaten* sind enthalten: 93,5% W., 0,95% N-Substanzen, darunter 0,028% organischer S, 0,50% N-freie Substanzen, 0,20% Fett, 3,80% Kohlehydrate (Glucose, Fructose u. Saccharose), 1,69% unl. organische Substanzen, 0,11% unl. anorganische Substanzen, 0,74% Asche, darunter 0,12% Calciumphosphat. Zur Neutralisation des wss. Extraktes von 2584 g frischen Tomaten waren 187,6 ccm n. NaOH nötig. An freien SS. enthalten die frischen Früchte 0,48% Äpfelsäure, 0,09% Citronensäure, 0,001% Oxalsäure, sowie Spuren von Wein- und Bernsteinsäure. Von den 187,6 ccm n. NaOH sind 144,7 ccm von freien SS. neutralisiert worden, welche durch Bleiacetat nicht gefällt werden und wahrscheinlich aus Glykolsäure oder analogen SS. bestehen. Außerdem enthalten die frischen Tomaten 0,01% Äpfelsäure, 0,06% Citronensäure, sowie Spuren anderer SS. in der Form von in W. u. A. unl. Salzen. In der Asche fand sich außer Alkali, Erdalkali, P_2O_5 und SiO_2 eine wägbare Menge von Eisen, zum Teil in l. organischer Bindung, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 131—33. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Z. Kip, *Eine neue Härtebestimmungsmethode für Mineralien*. Entsprechend DANA's Definition: „Härte ist der Widerstand, den eine glatte Fläche dem Abschaben entgegensetzt“, legt Vf. den Hauptton darauf, daß bei Härtebest. wirklich Material abgeschabt werden müßte, und verlangt, daß entweder der hierzu nötige geringste Druck und Zug angegeben wird, oder daß die Kraft bestimmt wird, welche molekulare Umlagerung von gegebenem Umfang zu bewirken imstande ist. Der schließlich vorgeschlagene App. beruht darauf, daß die zu untersuchenden Platten unter einem hängenden und meßbar drückenden Diamant hinweggezogen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 23—32. Juli. Nashville, Tenn.). ETZOLD.

C. V. Burton, *Künstliche Diamanten*. Durch die Entfernung des Ca aus einer etwas gelösten C enthaltenden Legierung von Pb mit 1%, Ca mittels Wasserdampf bei schwacher Rotglut hat der Vf. sehr kleine durchsichtige, rundlich oktaedrische Krystalle mit Würfel- und Dodekaederflächen erhalten. Dieselben haben einen hohen Brechungskoeffizient, werden von den gewöhnlichen SS., kalter HF oder geschmolzenem Alkali nicht angegriffen, lassen beim Glühen auf dem Platinblech keinen Rückstand und sind wahrscheinlich Diamant. (Nature 72. 397; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 617. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

W. Voigt, *Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Aragonit*. Böhmisches Aragonit war groß genug, um sich in die für die Unters. geeigneten Stäbchen schneiden zu lassen. Bestiglich der Methode der Biegungs- und Drillungsbeobachtungen verweist Vf. auf seine früheren Arbeiten (Ann. der Physik [3] 31. 474; Ergänzungsband 7. 189). Aus den gefundenen Zahlen wird geschlossen, daß sich bei allseitig gleichem Druck beim Aragonit die Winkel erheblich ändern. Gegenüber dem Calcit hat jenes Mineral größere elastische Widerstände, größere D. (2,936 gegenüber 2,714) und Härte. Da der physikalische Zusammenhang der Richtungen in den Krystallen beider Mineralien, also der Mechanismus der Umwandlung der einen in die andere Modifikation unbekannt ist, lassen sich die gefundenen Modulzahlen theoretisch nicht voll verwerten, Vf. vermutet, daß bei jener Umwandlung die Kanten des einen zu Kanten des anderen Minerals werden. Da die Elastizitätskonstanten (siehe das Original) die POISSON'sche Relation, die aus der Annahme fließt, daß zwischen den Molekülen Zentralkräfte als reine Funktionen der Entfernung wirken, nicht erfüllen, so müssen die Moleküle auch beim Aragonit starke polare

Kräfte aufeinander ausüben. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 145–59. [9/3.] Göttingen.) ETZOLD.

S. Weidman, *Irvingit, ein neuer Lithionglimmer*. Das Mineral stammt aus den Pegmatiten, welche in den Quarzsyeniten und Nephelinsyeniten von Wausan, Wisconsin, aufsetzen, und die auch den Marignacit (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 287; C. 1907. I. 1594) beherbergen. Es bildet bis über zollgroße, vorzüglich basisch spaltbare, grau-, gelblich- oder rötlichweiße, sehr zähe, elastische, leicht schmelzbare Krystalle. Nach der Analyse weicht das Mineral chemisch so weit von dem anderen Li u. F führenden Glimmern ab, daß es als selbständige Species gelten muß.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O	F
57,22	0,14	18,38	0,32	0,53	0,09	0,20	9,12	5,14	4,46	4,58
H_2O bei 110°		H_2O bei Rotglut		Summe		ab O = F		Summe		
0,42		1,24		101,84		1,93		99,91.		

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 451–54. Juni.)

ETZOLD.

F. H. Guild, *Zusammensetzung des Molybdänocker von Arizona*. SCHALLER Unters. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 297; C. 1907. I. 1454) machen es wahrscheinlich, daß der Molybdänocker stets ein Ferrimolybdathydrat ist, und daß das Trioxyd in Verbindung mit Limonit gar nicht in der Natur vorkommt. Da dies nur durch Analysen festgestellt werden kann, machte Vf. zwei solche eines Vorkommens aus den Santa Rita-Bergen u. erhielt im Mittel 3,76 Unl., 16,72 H_2O , 21,03 Fe_2O_3 , 58,58 MoO_3 . Daraus ergibt sich die Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, demnach Übereinstimmung mit SCHALLERs Resultaten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 455–56. Juni.)

ETZOLD.

H. J. Johnston-Lavis, *Ein neues Vesuumineral*. Schöne Würfel mit über 1 cm Kantenlänge, durchsichtig bis durchscheinend, anscheinend Steinsalz, aber aus 87,93 KCl und 12,07 NaCl (nach Abrechnung der Feuchtigkeit) bestehend und danach der Formel $6\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ entsprechend, werden als *Chlornatrokali* bezeichnet (Nature 74. 174; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

T. Crook und B. M. Jones, *Geikielit und die Magnesiumeisentitanate*. Die Rückstände der Edelsteinsande auf Ceylon bestehen neben Zirkon, Turmalin, Korund und Pleonast aus folgenden Mineralien der Geikielit-Ilmenit-Reihe. 1. *Geikielit*. Bereits von DICK (Mineralogical Magazine 10. 1893) beschrieben, echte Spaltbarkeit nach einem Rhomboeder von $93,5^\circ$, frische Spaltflächen mit diamantähnlichem Metallglanz, Härte 6, Strich purpurbraun, u. Mk. in ganz dünnen Splittern dunkelpurpurrot, einachsiges Interferenzbild, negative Doppelbrechung, schwach magnetisch. In bezug auf die chemische Zus. wurde v. SSUSTSCHINSKYs Angabe (Ztschr. f. Kristallogr. 37. 57; C. 1903. II. 139) bestätigt. Analyse 1 kann als typische gelten; als Formel ergibt sich $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{TiO}_2$. Die D. nimmt im allgemeinen dem Eisengehalt entsprechend zu. Das Molekularvolumen scheint etwas kleiner zu sein, als das der Ilmenite. Zersetzungsprodd. sind Rutil, Leukoxen, Sphen und Limonit. — *Pikroilmenit* aus dem Balangoda-Distrikt hatte die Zus. 2, resp. 3, der die Formel $(\text{FeMg})\text{TiO}_2$ entspricht ($\text{Fe} : \text{Mg} = 1 : 1$). Das Mineral ist dem Magnesialilmenit von Warwick (RAMMELSBERG) ähnlich. Vf. schlägt vor, die Fe-Mg Titanate in Ilmenite und Geikielite zu trennen und den Pikroilmenit zwischen beide zu stellen.

	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Summe	D.
1.	64,41	5,44	2,77	27,90	100,52	3,97
2.	57,64	16,57	10,17	15,56	99,94	4,17
3.	56,08	24,40	5,43	14,18	100,09	4,25.

(Mineralogical Magazine 14. 160—66; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 18. 10/8. Ref. BUSZ.) HAZARD.

P. Aloisi, *Albit im Nummulitenkalk von Ortola (Massa)*. Die Kryställchen sind durch das Muttergestein gelblich oder grünlich pigmentiert und sind Penetrationswillinge. Nach der unten angegebenen Zus. ist die Formel 10,71 Albit + 0,43 Orthoklas + 11,07 SiO₂ (Quarzeinschlüsse), so daß also fast reiner Albit vorliegt.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverl.	Summe
72,02	17,13	Sp.	Sp.	Sp.	10,18	0,63	0,41	100,37.

(Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. in Pisa 1906. 11/3.; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 21—22. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

J. W. Evans, *Identität des Amiants oder Karyostossteins der Alten mit Chrysotil*. Aus alten Schriftstellern wird gezeigt, daß die genannten, zur Herstellung von Geweben dienenden Steine aus Steinbrüchen von Karystos auf dem südlichen Teile der Insel Euboea, besw. aus Cypern stammten. Der erstere Fundort war schon zu PLUTARCH'S Zeiten erschöpft, da aber in der Nähe von Karystos Serpentin vorkommt, dürfte der karystische Stein Chrysotil gewesen sein. Auf Cypern wurden in Brüchen bei Paleandros oder Pelendria Asbeste, besw. Amiant gefunden. Der letztere Name mag von dem Fließchen Amiantos herrühren. Das dort vorkommende Mineral hatte die untenstehende Zus., ist demnach ein etwas eisenhaltiger Serpentin = H₂Mg₃Si₂O₇, das von den Alten verarbeitete Mineral dürfte demnach Chrysotil und nicht faseriger Tremolit gewesen sein.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	H ₂ O (über 100°)	H ₂ O (unter 100°)	Summe
40,54	1,09	4,87	39,02	13,47	1,13	100,12.

(Mineralogical Magazine 14. 143—48; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 22—23. 10/8. Ref. BUSZ.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Thalenit aus dem Quarzbruch von Askagen in Värmland*. Bei genanntem Ort sitzen in einem quarzreichen Pegmatit teils im Quarz, teils im Feldspat gediegen Wismut, Wismutglanz, Gadolinit (D. 4,18), Orthit, Ytterspat und Thalenit. Letzterer bildet im Feldspat bis kopfgroße, fleischrote, fettglänzende, meist bereits verwitternde Klumpen, die bei D. 4,41 die unten angegebene Zus. (MAUZELIUS) haben. Das Molekulargewicht der Yttererden ist 106,6. Der ganz frische Thalenit dürfte ganz oder fast wasserfrei sein. Die Formel ist R^{III}₂Si₂O₇, die auch dem gleichfalls Klumpen im Pegmatit bildenden Yttrialit von Llano Cy. in Texas sukummt.

SiO ₂	SnO ₂	ThO ₂	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃ + Di ₂ O ₃ etc.	Y ₂ O ₃ etc.
28,84	0,22	0,18	0,83	4,15	61,84
Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	Glühverlust (ohne H ₂ O)	
0,42	0,11	0,08	1,93	1,40.	

(Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 27. 10/8. Ref. SCHEIBE.) 28. 93; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 26 bis HAZARD.

Hj. Sjögren, *Barysit von Langban*. Das Mineral bildet teils blättrige, diamantglänzende, weiße oder rötliche MM. zusammen mit Schwerspat in Hohlräumen (hier lose), Klüften und Drusen von Dolomit, zum Teil tafelförmige Krystalle zusammen mit Granat, Schefferit etc. in Drusen im Eisenerz und Dolomit. MAUZELIUS fand die angegebene Zus. Demnach ist die Formel $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$. D. 6,72. Das Mineral gehört in Langban zu den jüngsten und ist gleichalterig mit Blei, Hydrocerussit, Pyroaurit, Pyrochroit, Schwerspat etc.

SiO_2	PbO	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	H_2O (bei 100°)	Cl	Summe
16,42	79,51	0,04	3,34	0,03	0,60	0,08	0,02	Sp.	100,04

(Geol. Fören. i. Stockholm Förhandling. 27. 458; N. Jahrb. f. Mineral. 107. II. 27 bis 28. 10/8. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

Hermann Wuestner, *Picolithischer Baryt*. Bei einer Ölbohrung in Saratoga, Texas, wurden durch Gase aus 1350 Fuß Tiefe Schwerspatkügelchen emporgeschleudert, die aus Micoeln stammen und ein einzigartiges Vorkommen darstellen. Die Kügelchen sind im Mittel 4—5 mm groß und haben ein Korallenbrachetäck als Kern, um das sich radial-stengelig und konzentrisch schalig der Baryt gelagert hat. Die Korallen bestehen gleichfalls aus BaSO_4 mit etwas CaSO_4 und SrSO_4 . Die äußere Schale hatte die Zus. 1, der Kern 2, die Koralle 3. Ob die Knollen gleich Schwerspat waren oder aus CaCO_3 umgewandelt wurden, muß dahingestellt bleiben. D. der Schale 3,99.

	KW-stoff flüchtig	Flüchtig bei Rotglut	BaSO_4	CaSO_4	SrSO_4	Fe, C etc.	Summe
1.	0,77	0,23	92,73	3,31	1,36	1,60	100,00
2.	0,88	2,10	90,86	2,74	1,02	2,30	100,00
3.	1,62	3,08	90,00	nicht best.	—	—	—

(Journ. Cincinnati Soc. of Nat. Hist. 20. 245—50; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 31. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

August Rosiwal, *Kontaktminerale aus der Umgebung von Friedeberg in Schlesien*. Granat aus den Kaltensteiner Marmorbrüchen ist nach Analyse 1 (fleischrote Varietät) und 2 (rotbraun) ein Kalktongranat, und zwar Hessonit. In diesem Granatfels sitzen lauchgrüne, 1 mm große Kryställchen von diopsidähnlichem Augit. Vesuvian tritt mit Wollastonit, Augit und Kalkapat symmetrisch gangförmig in der Ausbildungsform des Egerans auf.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
1.	39,32	20,68	3,76	1,67	Sp.	34,59	0,06	0,42	100,50
2.	36,28	21,48	5,44	1,62	Sp.	35,52	Sp.	0,36	100,70

(Verh. geol. Reichsanst. Wien 1906. 141—46; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 33 bis 34. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

Ernesto Manasse, *Beiträge zur Mineralogie von Toscana*. Durch die Analysen werden verschiedene Irrtümer in D'ACHIARDIS Mineralogia della Toscana richtig gestellt. 1. Magnesiahaltiger Eisenspat von Bottino von Quarzgängen im turmalinführenden Glimmerschiefer. 1a gelbe, 1b braune Varietät. Härte 4. D. 3,74—3,75. Beide Varietäten sind nach der Formel $3\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3$ isomorph gemischt, also von Mesitin und Pistomesit verschieden. — 2. Kalkspat von der Insel Giglio (bei D'ACHIARDI Ankerit) enthält 99% CaCO_3 , u. nur der Rest ist MgCO_3 u. FeCO_3 . — 3. Zoisit vom Mte. Corchia bildet sehr lange Büschel im Glimmerschiefer, ist sehr zerbrechlich, hat D. 6, Härte 3,30, Zus. 3. — 4. Chrysotoll von Campiglia ergab

auch auf Grund von vier neuen Analysen keine bestimmte Formel, ist wahrscheinlich ein Gemisch von gleichzeitig entstandenem Chrysokoll, Allophan, Gips, Opal etc. — 5. *Chloritoid* von Strettois (bei D'ACHIARDI Staurolith) ohne regelmäßige Begrenzung aus einem großblättrigen Glimmerschiefer. Grünlichschwarz, halbmattglänzender Glanz, Härte 6,5, D. 3,54, unschmelzbar, stark pleochroitisch. Es fragt sich, ob der Chloritoid zum Ottrelith zu ziehen ist. (Formel $2\text{H}_2\text{FeAl}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{MgAl}_2\text{SiO}_4$). — 6. *Ripidolith* von Calci (bei D'ACHIARDI Aphrosiderit) auf Quarzgängen im paläozoischen Schiefer. Schüppchen, schwer schmelzbar, D. 2,95—2,98, Härte ca. 1,5. Die Analyse (6a) führt auf die Formel $\text{H}_2\text{Mg}_{11}\text{Fe}_3\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{90}$. Auch das Mineral von Verruca ist nach 6b Ripidolith (Prochlorit) mit der Formel $\text{H}_2\text{Mg}_{11}\text{Fe}_{13}\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{90}$. — 7. *Klinochlor* von der Affaccata (bei D'ACHIARDI Pennin) im Eklogit mit Epidot u. Granat zusammen. Härte > 2 , D. 2,71. Namentlich die optischen Eigenschaften sprechen für Klinochlor. Formel $\text{H}_2\text{Mg}_{11}\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{90}$. — 8. *Wollastonit* vom Mte. Castelli (bei D'ACHIARDI Pektolith). Im Serpentin harte, weiße, seidenglänzende, faserige Knollen. Härte 4,5, D. 2,74—2,83. — 9. *Thomsonit* von Montecatini (bei D'ACHIARDI Pikrothomsonit) aus zersetztem Diabas. Seidenbis fettglänzend, Härte 5, D. 2,21. Die Analyse führt auf die Formel $(\text{Ca} \cdot \text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ u. auf das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} = 1 : 4$, also auf die spezielle Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — 10. *Natrolith* von Montecatini (Sloanit bei MENECHINI) aus demselben Diabas wie 9. Weiß, Härte 6, D. 2,27, nach der Analyse reiner Natrolith der Formel $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$. — 11. Neues Mineral von ELBA [nach ROSTER Epidot (N. Jahrb. f. Mineral. 1877. 531), nach MANASSE Turmalin (N. Jahrb. f. Mineral. 1900. I. 192).] Das blaugraue, faserartige u. flockige Aggregate bildende Mineral ist wahrscheinlich eine neue Species, über die genaue Mitteilungen folgen sollen.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	H ₂ O (Glühv.)
1a.	0,17	—	—	—	49,36	—	9,48	—	—	40,41	—
1b.	—	—	—	—	50,77	—	8,94	—	—	40,62	—
3.	37,86	—	26,88	7,90	—	24,65	—	—	—	—	2,07
5.	25,70	0,59	36,95	23,44	—	6,12	—	—	—	—	6,31
6a.	26,14	—	23,65	—	18,38 ¹⁾	—	19,48	0,56	—	—	11,93
6b.	24,93	—	21,80	—	28,08 ¹⁾	—	12,82	Sp.	—	—	11,64
7.	28,95	—	21,41	3,12 ²⁾	—	—	34,07	—	—	—	12,86
8.	49,95	—	0,36	0,18	—	46,55	0,42	0,72 ³⁾	—	—	2,98
9.	36,65	—	31,74	—	—	14,25	0,29	3,88	0,62	—	13,53
10.	46,49	—	25,47	—	—	1,10	Sp.	17,05	Sp.	—	9,76

¹⁾ Alles Fe als FeO berechnet. — ²⁾ Alles Fe als Fe₂O₃ berechnet. — ³⁾ Alkalien als Na₂O berechnet.

(Proc. Verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1906. 14/1.; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 37—41. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

C. O. Trechmann, *Über den Skleroklas von Binn.* Günstige Funde ermöglichen die Sicherstellung des monoklinen Systems mit $1,27552:1:1,19487$, $\beta = 77^\circ 48'$ und gestatteten genaue Messungen der flächenreichen Krystalle. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 548—63. 20/8. Castle Eden.) ERZOLD.

Zoltán Toborffy, *Epidot aus dem Val di Viù.* Unters. der krystallographischen und physikalischen Eigenschaften (namentlich des Pleochroismus) an Krystallen, die aus dem genannten, vom Mt. Cenia ostwärts laufenden Tale stammen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 564—70. 20/8. Budapest.) ERZOLD.

Josef Loozka, *Chemische Analyse eines in der Hochofenschlacke von Menghase gebildeten Manganspinells*. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 571—74. — Siehe KREHMER, C. 1907. II. 729.) ETZOLD.

M. Henglein, *Über Eisenspat von Cornwall*. Krystallographische Beschreibung der flächenreichen Krystalle. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 575—81. 20/8. Freiberg i. S.) ETZOLD.

H. G. Hanks, *Notiz über den Aragoit, ein seltenes Mineral aus Californien*. Ein natürlicher KW-stoff aus der Ätna-Quecksilbergrube, Napa Co., welcher wahrscheinlich mit dem Aragoit DURANDS identisch ist, hat folgende Eigenschaften: Honiggelb, durchsichtig, wie Kolophonium. D. 1,1. Sehr spröde, splitterig, mit fast muscheligem Bruch. Beim Reiben elektrisch. Bei 44° weich werdend, bei 100° Tropfen bildend, unter Rotglut leicht fließend. Durch starke Erhitzung, auch durch sd. HNO₃ nicht zersetzbar. Mit rauchender Flamme verbrennend u. wenig Asche hinterlassend. In A. swl., vollkommen aber in Terpentinöl, Ä. oder Steinöl. Nach HUETLIN mit 88,10% C u. 9,17% H. (Journ. Roy. Microsc. Soc. 1905. 673 bis 676; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 615. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

P. Macnair, *Über Pseudogaylussit aus dem Bette des Clyde bei Cardross*. Bis 24 cm lange Prismen oder spitze Pyramiden mit quadratischem bis rhombischem Querschnitte. Tiefbraun mit Harzglanz u. gelbem Strich, nur in dünnen Splittern durchsichtig. Keine Spaltbarkeit, Härte 3. Dünne Querschnitte sind goldgelb und zonal aus faserigem Calcit und feinsphärolithischem Material. POLLARD fand 47,93 CaO, 4,21 MgO, 39,91 CO₂, 2,23 P₂O₅, 3,13 Gewichtsverlust bei 105°, 2,81 Glühverlust (= H₂O + org. Subst.), 0,11 Unl. in HCl. Die Krystalle stammen wahrscheinlich aus Elseittönen im Flußbette u. sind nicht jüngere Bildungen. Sie sind nach Vf. pseudomorph nach Gaylussit, welcher im Tone entstanden ist, sich später auflöste, worauf der Hohlraum von außen her mit Calcit gefüllt wurde. (Proc. Roy. Phil. Soc. Glasgow 35. 250—62; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 616—17. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

B. J. Harrington, *Über die Zusammensetzung einiger canadischer Mineralien*. Analysen von Mineralien aus dem Nephelinsyenit von Montreal. 1. *Nephelin* von einem Ausscheidungs gange. — 2. *Akmit* aus einem Ausscheidungs gange mit Nephelin, Plagioklas, Sodalith, Cancrinit, Lepidomelan, Zirkon, wenig Flußspat, Zinkblende, Bleiglans u. (?) Orangit. Grünlichschwarze, fast opake, gestreifte Prismen, Härte fast 6, D. 3,521. — 3. *Lepidomelan* aus einer groben Ausscheidung, schwarz (grün durchscheinend), glas- bis diamantglänzend, kleiner Achsenwinkel, Härte 3, D. 3,269, vor dem Lötrohr schmelzbar zu schwarzem, magnetischem Email, durch HCl leicht zersetzbar. Wenn TiO₂ zu SiO₂ gerechnet wird, ergibt sich (R₂O + RO): R₂O₃: SiO₂ = 5:1:4. — 4. *Natrolith*, weiße, durchscheinende Prismen, Härte 5, D. 2,234. — 5. *Analcim*. Weiße Ikositetraeder, glasglänzend, durchscheinend, Härte über 5, D. 2,22. EGGLESON Analytiker.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O
1.	44,98	—	32,65	0,72	—	—	Sp.	—	4,54	16,08	—	0,97
2.	49,51	0,61	2,72	22,26	5,82	1,51	7,16	1,09	0,38	8,62	—	0,57
3.	32,96	2,80	10,34	8,85	27,19	2,79	0,64	0,73	7,75	0,98	0,03	4,36
4.	47,09	—	26,99	Sp.	—	—	Sp.	—	0,01	16,46	—	9,80
5.	54,83	—	24,20	—	—	—	0,008	—	—	12,01	—	8,50

(Trans. Roy. Soc. Canada [3] 11. 25—28; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 618—19. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. C. H. Mingaye, H. P. White u. W. A. Greig, *Notizen aus dem chemischen Laboratorium des New South Wales Department of Mines*. 1. *Tephroit* von Bende-meer, 2. grünlichgelber *Pyromorphit* aus der Broken Hill-Gegend.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	PbO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	H ₂ O
1.	27,55	1,32	3,78	—	64,38	0,96	0,36	0,20	0,11	0,07	—	1,48
2.	—	0,28	Sp.	80,80	—	0,38	—	—	—	15,58	2,65	—

(Records of the Geol. Survey of New South Wales 8. 182—84; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 623. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

O. B. Bøggild, *Mineralogia Groenlandica*. Aus der vollständigen Aufzählung aller bekannten grönländischen Mineralvorkommnisse wird folgendes wiedergegeben: *Fluöspat* von Ivigtut, lila oder rotbraun, oft mit starkem Pleochroismus, krustenförmig oder stalaktitisch zusammen mit stalaktitischem Thomsenolith besteht aus 47,72 Ca, 0,79 Al, 0,18 Mg, 1,42 Na, 47,81 F, 1,49 H₂O. — 1. *Wolframit* von Ivigtut, schwarz, undurchsichtig, mit braunschwarzem Strich, D. 7,334, schlecht krystallisiert, zusammen mit Thomsenolith, Ralstonit u. anderen den Kryolith begleitenden Mineralien. — 2. *Wollastonit* bei Marraks Elf, große, faserige MM. — 3. *Pektolith* bei Niakornat, große, faserige MM., die Krystalle sind farblos, durchsichtig, gestreift und leuchten beim Schlag mit einem Hammer stark. — 4. *Gedrit* bei Avisisarfik, dunkelgran, starkes, blaues oder messinggelbes Farbenspiel, D. 3,196, optisch-positiv, starker Pleochroismus. — 5. *Skolasit* bei Karsuangit-Kakait, schöne Krystalle. — 6. *Endialyt* von Narsarsuk. — 7. *Euzevit* in Granitpegmatit bei Karra akungnak. — 8. *Rinkit*. Alle Analysen von CHRISTENSEN, nur 5 von USSING.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	WO ₃	Nb ₂ O ₅	UO ₃	MgO
1.	—	—	—	22,97	1,33	—	—	—	75,19	0,76	—	—
2.	50,34	—	0,19	—	—	47,13	—	2,78	—	—	—	—
3.	54,32	—	0,11	—	—	34,00	9,32	2,55	—	—	—	—
4.	50,37	10,82	—	15,89	—	0,84	1,59	—	—	—	—	19,75
5.	45,63	25,94	—	—	—	14,12	—	13,92	—	—	—	—
6.	50,39	—	—	6,70	2,74	9,12	14,18	0,26	—	0,41	—	—
7.	—	—	3,63	—	—	0,48	0,40	2,63	—	30,71	9,08	—
8.	26,89	—	—	0,12	—	22,93	8,53	3,82	—	—	—	—

	TiO ₂	ZrO ₂	(Ce, La, Di) ₂ O ₃	Ca ₂ O ₃	(Y, Er) ₂ O ₃	F	Cl
6.	—	12,40	—	3,05	—	—	1,29
7.	24,93	—	—	—	28,43	—	—
8.	5,42	6,51	23,33	—	—	5,00	—

(Meddelelser om Grønland 32. 1—625; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 625—34. 20/8. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

C. Benedicks, *Yttriumhaltiger Manganganrat*. Findet sich bei Kårarfvet bei Fahlun in ziemlich großen, runden Stückchen in Quarz oder Albit, bisweilen kommen auch wohl ausgebildete Krystalle vor. Das Mineral ist durchsichtig, völlig isotrop u. bildet zwei Varietäten, eine hellrote (1a u. 1b) mit D. 4,197, eine dunkelbraune (2) mit D. 4,068 (TENOW Analytiker). Da sich nicht alles Y₂O₃ mit h. verd. HCl auswaschen ließ, wird vermutet, daß es primär ist.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Summe
1a.	35,67	22,50	1,19	19,17	21,91	Sp.	100,44
1b.	36,29	19,15	1,18	18,76	23,44	0,56	99,38
2.	35,36	22,34	1,23	22,01	18,80	Sp.	99,74.

XI. 2.

76

(Bull. of the Geol. Inst. Upsala 7. 271—77; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 640—41. 20/8. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

C. Benedicks, *Umwandlung des Feldspats in Sericit (Kaliglimmer)*. Eine gelbe Substanz, die gewöhnlich die schwedischen Feldspäte überzieht, wurde bei Österby in zentimeterdicken, scheinend homogenen Stücken gefunden auf Albit, der von EVA HAMSTEDT analysiert worden ist (1), während die gelbe Substanz nach ODERHANTS u. NISSEK die Zus. 2, bzw. 3 hat. Die Analysen 2 u. 3 stimmen gut mit früheren Sericitanalysen überein, die Verschiedenheiten rühren von eingemischtem Albit und Quarz her. Das Mineral hat Fettglanz, Härte 1—2, D. 2,73. U. M. läßt sich beweisen, daß der Sericit durch Umwandlung in situ aus Albit hervorgegangen ist. — Durch Vers. mit destilliertem W. wurde dargetan, daß sich Na₂O aus Albit wesentlich rascher herauslösen läßt, als die anderen Stoffe; es gingen nämlich in 5 Tagen von Na₂O 0,006 g aus 10 g Albit in Lsg., gegenüber beispielsweise 0,001 g K₂O. In einer Stunde wurden bereits 0,004 g Na₂O aus jener Menge herausgelöst.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	68,30	18,86	0,56	0,59	—	0,32	11,50	0,26	100,39
2.	53,10	22,88	4,65	0,31	—	10,18	3,19	5,99	100,30
3.	50,33	32,99	0,31	0,50	0,91	6,76	2,84	5,39	100,03

(Bull. of the Geol. Inst. Upsala 7. 278—86; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 641. 20/8. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

Artur L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, W. P. White u. Fred. Eugene Wright, *Die Kalkkieselreihe der Minerale*. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 169—232. — C. 1906. II. 1730.) ETZOLD.

Hilda Gerhart, *Über den Melaphyr von Hallstadt*. Der Melaphyr führt Einschlüsse von Feldspat (Labrador mit 55%, Anorthit), der zu einem Glimmer verwittert, sowie von Olivin. In Mandelräumen sitzt augenscheinlich Delesmit, außerdem ist reichlich Magnetit u. Anatas vorhanden. Als zapfenartige Einschlüsse und auf Klüften tritt Steinsalz auf, u. zwar folgt dasselbe stets auf Hüllen u. Schichten von Chlorit (außen), Quarz und Anhydrit. Kontaktwirkungen ließen sich nicht konstatieren, allem Anschein nach sind die Steinsalzeinschlüsse als Mandeln aufzufassen, zu welcher Annahme die gesetzmäßige Folge der dabei beteiligten Mineralien berechtigt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 253—54. 23/8) ETZOLD.

L. V. Pirsson und H. S. Washington, *Beiträge zur Geologie von New-Hampshire*. Nr. 3. *Über Red Hill, Moultonboro*. Nephelinsyenit bildet in Granitgneis eine Intrusion. Bemerkenswert ist, daß die peripheren Partien des ersteren saurer sind als die zentralen (66% gegen 58,3% SiO₂), das gleiche Verhältnis scheint auch in vertikaler Richtung zu herrschen. Ausführlich beschrieben wird das am Foyait, Umptekit, Pulaskit (Nordmarkit), Nephelinsyenitporphyr, Aplit, Paisanit, Bostonit und Camptonit bestehende Gangfolge; zu dieser Beschreibung lieferte WASHINGTON zahlreiche Analysen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 257 bis 276. 433—47. SHEFFIELD Scientific School. Yale University.) ETZOLD.

A. P. Coleman, *Die magmatische Ausscheidung von sulfidischen Erzen*. Durch die vollendete geologische Unters. der großen Schicht von Noritmikropegmatit, an deren Rande die Nickelerze von Sudbury vorkommen, ist bewiesen, daß letztere durch Ausscheidung aus dem Magma der ersteren entstanden sind. Bei dem Vor-

gang hat wahrscheinlich die Schwerkraft eine große Rolle gespielt, weil die Erzkörper sich alle am unteren Rande der Schicht befinden. (Brit. Assoc. Rep. 1905. 400; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 615. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Joh. Ahlburg, *Die nutzbaren Mineralien Spaniens und Portugals*. Die hauptsächlichsten Mineralschätze der iberischen Halbinsel werden nach ihrem geologischen Auftreten, ihrer durchschnittlichen chemischen Zus. und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung besprochen. Eine Lagerstättenkarte zeigt die Lage der Vorkommnisse zu den Küsten und Hauptverkehrswegen. Besonders ausführlich werden Gold (unbedeutend), Silber (Ag-haltige Bleierze), Blei (nur in den Vereinigten Staaten reichlicher), Zink (Galmei), Kupfer (Huelvadistrikt), Quecksilber (Almaden), Eisen (P-freie Bessemererze, zum Teil dem Erschöpfen nahe), Mangan und Wolfram besprochen. Sonst ist noch Apatit und Phosphorit, Steinsalz und Schwefel wichtig. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 183—210. 27/7. Berlin.) ETZOLD.

H. S. Harger, *Die diamantführenden Trichter und Spalten von Südafrika*. Nach Vfs. Ansicht ist der „blue ground“ durch die Zerschmetterung von tiefliegenden überbasischen Gesteinen (Eklogit, Pyroxenit, Lherzolite etc.), in denen der Diamant auskristallisiert war, entstanden. Diamantkristalle sind öfters im Granat, seltener im Olivin als Einschlüsse aufgefunden worden. (Brit. Assoc. Rep. 1905. 408; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 615. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. E. Barlow, *Bericht über Ursprung, geologische Beziehungen und Zusammensetzung der Nickel- und Kupfererzlagerstätten von Sudbury (Ontario)*. Das Ni kommt hauptsächlich in Zonen von grauem bis silberweißem Pentlandit vor, der, innig mit Magnet- und Kupferkies gemischt, Erzkörper von ovaler oder unregelmäßiger Gestalt bildet, entweder am Rande einer riesengroßen Masse von Hyperthengabbro, bzw. Norit oder in Zusammenhang mit Gängen und Apophysen derselben oder mit kleineren Massen von ähnlichem Norit. Die Sulfiderze sind wahrscheinlich ursprüngliche Bestandteile des Eruptivgesteines, aus welchem sie zum größten Teil durch Differentiation, vielleicht unter Einfluß sekundärer Reaktionen ausgeschieden sind. DICKSON fand im *Pentlandit* 33,7—34,98 Ni, 0,78—0,85 Co, 29,17—30,04 Fe, 32,3 bis 33,3 S. Daneben kommt eine sehr große Zahl von Mineralien vor, unter diesen Sperryolith, Ag, Au und Graphit. (Annual Report of the Geol. Surv. of Canada 14. 1—235; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 619—20. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

F. B. Mallet, *Über das Vorkommen von Amblygonit in Kashmir*. Das lilafarbene Mineral, welches LA TOUCHE aus pegmatitischen Granitgängen in Gneiß unweit Sumjám im Distrikt Pádar (Himalaya) als Spodumen erwähnt hat, ist Amblygonit, der sonst aus Indien und wohl auch aus ganz Asien nicht bekannt ist. Das Mineral ist derb, mit einer vollkommenen und einer undeutlichen Spaltbarkeit, durchsichtig, hat Härte 5. D. 3,05. Die wichtigsten Bestandteile sind P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O mit wenig Na_2O , K_2O , F, H_2O . (Records of the Geol. Surv. of India 32. 228—29; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 620. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

T. W. Edgeworth David, T. G. Taylor, W. G. Woolnough u. H. G. Foxall, *Über das Vorkommen der Pseudomorphose „Glendonit“ in Neu-Süd-Wales*. Große bräunlichgraue bis schwarze Pseudomorphosen (von 2,5—50 cm Länge), welche die Vff. nach dem Fundorte „Glendonit“ nennen wollen, kommen in marinen Ton-schiefern der Permocarbonezeit an verschiedenen Stellen massenhaft vor. Die Krystalle stehen dem Thynolith und den „Gerstenkörnern“ von SANGERHAUSEN etc. nahe, zeigen aber monoklinen Habitus und werden für Pseudomorphosen nach Glauberit

gehalten. Sie bestehen hauptsächlich (bis 90%, und noch mehr) aus einem Aggregat von Calcit, zuweilen mit etwas Baryt, in einem Falle war das Material durch Gips ersetzt. (Records of the Geol. Survey of New-South-Wales 8. 161—79; Ztschr. f. Kristallogr. 43. 622. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. O. Lawson, *Plumasit, ein Oligoklaskorundgestein nahe Spanish Peak, California*. Das V. liegt einem Peridotitstreifen nahe und durchsetzt selbst einen grünen, feinkörnigen, zum Teil serpentinisierten Amphibolperidotit, der aus 44,97 Olivin, 33,12 Serpentin, 1,39 Magnetit und 19,60 Edenit besteht. Die Fazies des 15 Fuß mächtigen Ganges wechselt jäh, in der Mitte besteht der Gang aus weißem, etwas zersetztem, grobkörnigen Oligoklas (Ab_2An_8) mit eingebetteten Korundkristallen. Letztere sind bis 5 cm lang, hellviolettblau, schließen nicht selten Margaritblättchen ein und haben D. 3,9—4,2. An anderen Stellen ist das Gestein korundfrei, bald aus grobkörnigem Oligoklashornblendeaggregat, bald aus feinkörnig-porphyratisch struierem Oligoklasaggregat, bald aus Andesin bestehend. Analyse der korundführenden Fazies: 51,80 SiO_2 , 35,39 Al_2O_3 , 4,54 CaO, 6,82 Na_2O , 1,45 H_2O . (Vgl. LACROIX, Bull. Soc. franç. Minéral. 26. 147; C. 1904. I. 476.) (Bull. Dep. Geol. Berkeley 3. 219—29; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 76—77. 10/8. Ref. JOHNSON.) ETZOLD.

J. Marcusson, *Die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls. Ein Beitrag zur Frage der Entstehung des Erdöls und der Asphalts*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 124—35. — C. 1907. II. 92.) FRANZ.

G. von dem Borne, *Untersuchung über die Abhängigkeit der Radioaktivität der Bodenluft von geologischen Faktoren*. Ergebnisse: 1. Der Emanationsgehalt der Bodenluft ist in erster Linie abhängig von der petrographischen, vermutlich speziell von der chemischen Beschaffenheit des Gesteins, dem dieselbe entnommen wurde. Wie bereits ELSTER und GEITEL erkannt haben, sind meist tonhaltige Gesteine die Lieferanten der intensiven Emanationen. Die Aktivität der Bodenluft sinkt mit dem Tongehalt. — 2. Wichtig ist das Fehlen radioaktiver Emanationen in den Steinkohlenflözen, also das Gebundensein der Radioaktivität an das Urgebirge, an effusive und an Tiefengesteine und deren klastische Umlagerungsprodd. — 3. Wanderungen der Emanation im Erdboden spielen meist eine untergeordnete Rolle, werden sie durch die Tektonik oder künstliche Eingriffe ermöglicht und die Emanationsproduktionen eines großen Gesteinsvolumens auf eine kleine Stelle der Erdoberfläche projiziert, so können durch die Zuwanderung allochthoner Emanationen erhebliche Konzentrationen auftreten. Einzelfälle (Neunkirchener Naturgas, Anstollen) lehren, daß zur Erklärung derartig konzentrierter Aktivitäten die Annahme, das Erdinnere emaniere stärker, nicht nötig ist. Die Gesteine als solche, nicht das Erdinnere, sind die Träger der Aktivität. — 4. Wichtig ist die hohe Aktivität der Ergebirgsgranite und die schwächere der Schieferhülle. Das Ausmaß der Granitaktivität entspricht aber noch nicht der Tatsache, daß dieser Granit das Muttergestein der Uranpecherzgänge ist und vielfach Uran führt. Diese Tatsache ist deswegen von Interesse, weil die Desaggregationstheorie uns nötigt, das Radium gleich seiner Emanation und seinen Induktionen nur als ein Übergangstadium anzusehen und nach seinen Mutterelementen zu suchen. In Gestein und Mineralien muß der Radiumgehalt dem Gehalt an seinen Mutterelementen unter gewissen Voraussetzungen proportional sein. Die Deutung dieses Befundes, daß die vermutete Abstammung des Radiums vom Uran nicht vorhanden sei, ist durch neuere Laboratoriumsverss. immer wahrscheinlicher geworden. Vermutlich spielen Transporte des Radiums selbst oder der schwach aktiven Zwischenstufen zwischen ihm

und dem Uran in der Erdkruste eine große Rolle und daher tritt bald das erstere, bald das letztere in größerer Konzentration auf. — 5. Die Form, in der die Radioaktivität der Bodenluft auftritt, deutet neben ihr auf eine allgemeine Verbreitung auch der Thoriumaktivität, wodurch die Verhältnisse noch komplizierter werden. Da wir die Energietönung der radioaktiven Umsetzungen des Thoriums nicht kennen, so wagt Vf. einer Beantwortung der Frage nach dem Energieäquivalent der radioaktiven Vorgänge in den Gesteinen der Erdkruste und nach der Rolle, welche dieselben im Wärmehaushalt des Erdballes spielen, nicht näher zu treten. (Habilitationsschrift, Breslau 1905; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 55–56. 10/8. Ref. von DEM BORNE.) HAZARD.

Analytische Chemie.

George de Voldere, *Über einige Verbesserungen des Hempelschen Apparates für Gasanalyse*. Der Vf. ersetzt das HEMPELSche Niveauröhr durch eine Niveauflasche C (vgl. Fig. 32), welche mit einem Seitenrohr *t* von gleichem Durchmesser wie dem der Bürette versehen ist. In *t* ist der Meniscus stark entwickelt, u. die Fl. bleibt hier auch bei starker Bewegung in der Flasche völlig unbewegt. Das Wegfallen des langen HEMPELSchen Niveauröhres ermöglicht das unverrückbare Feststellen der Bürette; letztere ist nach PFEIFFER (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 22; C. 1907. I. 663) gebaut, doch ist das Capillarrohr zwischen der ersten Erweiterung und dem Hahne weggelassen, dafür ein Vierwegehahn angebracht, wobei das zweite Anschlußrohr *t'* zum Ansaugen oder Abdrücken dient. An der Pipette selbst ist statt des U-Rohres ein Vierwegehahn zu gleichem Verwendungszweck; damit verhindert wird, daß beim Schütteln die Absorptionsflüssigkeit in die Verbindungsstücke u. von da in die Bürette eindringt, ist die Erweiterung *R* angebracht, die durch eine enge Öffnung mit dem Behälter in Verbindung steht. Die Pipette selbst ist in zwei Teile, *A* u. *B*, zerlegt, die mittels des Schliffes *e* sich voneinander trennen und wieder vereinigen lassen. Zur Füllung nimmt man *B* ab und gießt die Absorptionsflüssigkeit durch *e* in *A* ein, andererseits beschickt man *B* mit *W.* u. verbindet beide Teile wieder durch *e*. Zur Einfüllung von

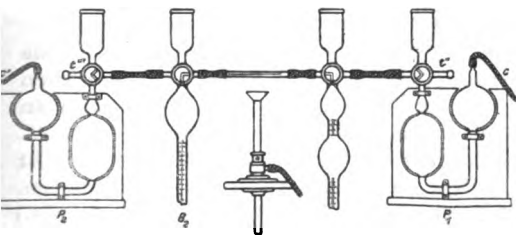


Fig. 31.

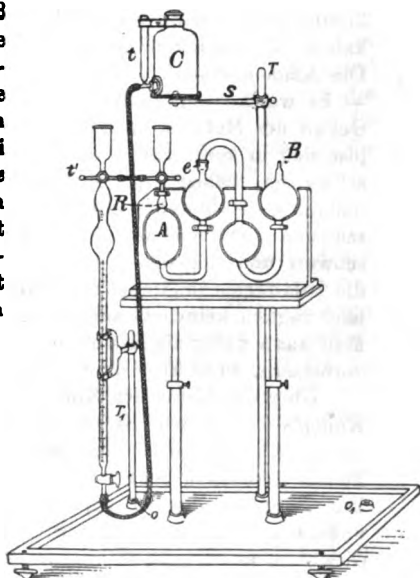


Fig. 32.

Pyrogallussäure löst man letztere in möglichst wenig *W.* und füllt erst diese Leg. und dann *KOH* ein. — Fig. 32 zeigt den vollständigen App.; die Bürette hat ein besonderes Stativ *T*, *T* steht in der Mitte der Fußplatte, so daß der Träger *S* be-

Hebig nach rechts und links gedreht werden kann; T_1 kann nach Bedarf in Loch o oder a_1 gesteckt werden.

Die Verbrennung eines Gasgemenges über Palladiumasbest nimmt Vf. im App. Fig. 31 vor; das Gas wird bei P_1 , die Luft bei P_2 durch Drücken bei c u. c' oder durch Saugen bei t'' u. t''' eingeführt; die Kontraktion findet in P_3 , die Ableseung in B , statt; dann kann die Analyse mit einem weiteren in P_1 verbliebenen Gasrest wiederholt werden, ohne den App. auseinander zu nehmen. Für vollständige Verbrennungen wendet der Vf. statt des Palladiumrohres ein HEMPEL'sches Endiometer oder eine WINKLER'sche Verbrennungspipette mit Vierwegehahn an. — Die Apparate sind zu beziehen von JOS. MARCHAL in Brüssel. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 344 bis 346. 1/7. Gent. Chem.-techn. Lab. der Univ.)

BLOCH.

A. Thiel u. A. Windelschmidt, *Zur Frage der Zusammensetzung der Bäder für Elektroanalysen*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 312; C. 1907. I. 989 und frühere Arbeiten.) FOERSTER hatte darauf hingewiesen, daß es wünschenswert sei, möglichst einfache Lsgg. für die Elektroanalyse gebrauchen zu können. FISCHER hatte demgegenüber die Vorzüge der Anwendung von Komplexbildnern dargelegt und die Verwendung der CLASSENSchen Schale gegenüber der Drahtnetzelektrode verteidigt. Die Vff. verweisen zugunsten der letzteren darauf, daß sie die Nd.-B. besser zu verfolgen gestatte, weil sie in einem Becherglas verwendbar sei.

Das Oxalat ist von A. CLASSEN als komplexbildender Bestandteil in elektroanalytische Bäder eingeführt worden. Namentlich soll man bei seiner Anwendung als Ammoniumoxalat gute Resultate erzielen. In dem besonderen Falle des Ni gibt jedoch die Methode, wie die Vff. und andere Autoren gefunden haben, unbrauchbare Resultate, es werden Fehler von 0,25% bei ca. 15% Ni gefunden. Es ist hiernach der Zusatz von Oxalat zum elektrolytischen Bade eine schädliche Komplikation und kann nur bei kleinem Ni-Gehalt zu befriedigenden Resultaten führen. Die Ammoniummethode nach FRESSENIUS u. BERGMANN ist dagegen einwandfrei. — Es wurde festgestellt, daß die Fehler der CLASSENSchen Methoden durch einen Gehalt des Metalles an einer kohlenstoffhaltigen Verb. veranlaßt werden. Der Nd. löst sich in konz. HNO_3 nicht zu einer klaren grünen, sondern zu einer braunschwarzen, trüben Lsg. Zur Gewichtsbest. des Kohlenstoffgehaltes wurde eine Behandlung des Metalles mit 30%ig. Kupferammoniumchloridlsg. vorgenommen. Es schieden sich schwarze Flocken ab, und der Nd. auf der Drahtnetzelektrode war schwarz und wog 0,0011 zu viel. Beide verschwanden beim Glühen. Es wurden die Bildungsbedingungen der Kohlenstoffverb. untersucht, dabei zeigte sich, daß Ni nachträglich keinen C aufnimmt, sondern die Kohlenstoffaufnahme setzt sofort ein. Man kann daher die Resultate durch frühzeitiges Unterbrechen der Elektrolyse nicht verbessern, wohl aber durch Zusatz von NH_3 .

Über die Natur des Kohlenstoffs im Ni äußern sich die Vff. dahin, daß er als Kolloidstoff mit dem Ni zur Kathode gewandert ist u. mit dem Ni-Ion zusammen entladen wird, wobei das Metall, durch das Schutzkolloid umhüllt, im amorphen Zustand erhalten, bzw. an der Annahme kristallinischer Struktur verhindert wird. Für diese Anschauung sprechen Verss. mit z. B. Gelatine. Der Kohlenstoff ist außerdem nicht als solcher, sondern in Verb. mit H und O in dem Nd. enthalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1137—40. 5/7. [April.] Münster. Chem. Inst. der Univ.)

MEUSSER.

J. J. P. Valetton, *Über den Nachweis von Pentathionsäure in wässriger Lösung*. Von der Pentathionsäure nimmt man gewöhnlich an, daß sie in wss. Lsg. die folgenden Rkk. zeige: 1. Kali, NH_3 u. andere Basen zersetzen unter Ausscheidung von S; 2. ammoniakalisches Hg-Cyanid gibt einen schwarzen Nd.; 3. ammoniakal. Ag-Nitrat gibt Braunfärbung und alsdann einen schwarzen Nd.; 4. bei Zusatz von

NH₃ u. H₂S tritt S-Ausscheidung ein. Es hat sich nun gezeigt, daß alle diese Rkk. auch erhalten werden mit einer reinen kolloidalen Lsg. von Schwefel, und da in allen Fällen, in denen man Pentathionsäure in wss. Lsg. nachgewiesen zu haben glaubte, die Möglichkeit der Anwesenheit von kolloidalem S vorlag, so folgt, daß eine Rk., welche den Nachweis von Pentathionsäure in wss. Lsg. gestattet, bisher überhaupt nicht bekannt ist. — Eine reine kolloidale S-Lsg. kann leicht, wie folgt, erhalten werden: Man leitet H₂S in eine konz. SO₂-Lsg. ein, schlägt den kolloidal gel. S wieder durch NaCl nieder, läßt absetzen, gißt die über dem S stehende Fl. ab, löst letzteren wieder in W., wiederholt das Ausfällen mit NaCl u. Wiederauflösen in W. 3–4mal und entfernt schließlich die letzten Spuren NaCl u. sonstige Verunreinigungen durch 10tägige Dialyse. (Chemisch Weekblad 4. 553–55. 24/8. Amsterdam. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. Ronchès, *Nouveau Procédé pour la Détermination de l'Ammoniac*. In Ggw. eines großen Formaldehydüberschusses wird die Gesamtmenge der S. des vorhandenen Ammoniumsals unter B. von Hexamethyletetramin in Freiheit gesetzt und kann alsdann durch NaOH und Phenolphthalein titriert werden. Eine 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃ entsprechende Menge Ammoniumsals erfordert 20 ccm einer 20%ig. Formollösung. Die Salz- und Formollösungen müssen neutral sein. Ist die Ammoniumsalslösung sauer, so muß dieselbe zuvor neutralisiert werden; da jedoch Ammoniumsalse den Farbenumschlag des Phenolphthalein etwas verzögern, so sind 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge pro 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃ als Korrektur in Abzug zu bringen, wenn die Probe nicht mehr Ammoniumsals enthält, als 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃ entspricht. In den Fällen, wo die Acidität der Fl. durch eine starke S. verursacht wird, teilt man die Probe in 2 gleiche Teile, führt in dem einen Teil die Best. aus, ohne zuvor zu neutralisieren, titriert in dem anderen Teil die freie Säure in Ggw. eines auf Ammoniumsalse nicht empfindlichen Indicators und zieht den letzteren Wert vom ersten ab. — Das angegebene Verf. läßt sich mit Vorteil bei der Best. des Gesamt-N nach KJELDAHL, des Harnstoffs nach FOLIN und des im Harn präexistierenden Ammoniaks anwenden. Die Ggw. von Harnstoff stört die Best. des NH₃ im Harn nicht; bei der vorherigen Neutralisation des Harns ist die oben erwähnte Korrektur anzubringen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 611–17. 20/6.) DÜSTERBEHN.

B. Sjöllerna und M. J. van't Kruijs, *Quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen*. Vor kurzem hat THORPE (Ber. der Internat. Analysenkommission an den VI. Internat. Kongreß f. angew. Chemie in Rom, 1906, S. 285) eine Methode angegeben, gefärbtes Papier u. Prodd. der Textilindustrie derart zu verbrennen, daß sie eine quantitative As-Best. ermöglichen. Die Vff. haben diese Methode zur Unters. von Kartoffelmehl und anderen pflanzlichen und tierischen Nahrungstoffen verwandt u. gefunden, daß sie auch hierfür geeignet ist u. im Verein mit der BERNTRÖPSchen Methode zur quantitativen Best. von As (Chemisch Weekblad 3. 315; C. 1906. II. 156) sehr gute Resultate liefert. (Chemisch Weekblad 4. 547–52. 24/8. Groningen. Reichslandbauversuchsanst.) HENLE.

G. Popp, *Der Arsengehalt der Frankfurter Friedhofserde*. Der As-Gehalt ist hauptsächlich an feinen gelben Lehm gebunden und beträgt darin nach Untersuch. des Vfa. etwa 0,0125%. In Gemeinschaft mit Wegner und Stadlin hat Vf. nachgewiesen, daß entsprechend den Ergebnissen von SCHLAGDENHAUFFEN u. GARNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 1388) reines W. das Bodenarsen nicht löst, daß dieses aber durch die Einw. von Schimmelpilzen, alkal. W. und namentlich durch faulende Fll. in flüchtige, besw. l. As-Verbb. übergeführt werden kann. Ein sicherer

Nachweis von As in einer exhumierten Leiche ist demnach nicht mehr zu führen, wenn nach Zerstörung des Sarges As-haltige Erde mit den faulenden Organanteilen in direkte Berührung gekommen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 14. 38—39. 15/7. [10/5.°] Frankfurt a. M.)

RÜHLK

F. Sourti u. O. Gasparini, *Über die Zerstörung der organischen Substanz durch elektrolytische Oxydation bei der Analyse von Nahrungsmitteln und landwirtschaftlichen Stoffen*. Vff. haben die von GASPARINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 94; Gaz. chim. ital. 35. I. 501; C. 1904. II. 852; 1905. II. 522 und S. 483) angegebene Methode auch bei der Analyse von Böden, Humus, Samen, Wein, Bier, Guano u. dergl. mit gutem Erfolg verwandt. Die Oxydation der organischen Substanz geschah entweder in einem gewöhnlichen Becherglas, in dem sich die betreffende Substanz und HNO_3 befand, und in die 2 Platinstreifen tauchten, oder zweckmäßiger in einem der früher beschriebenen besonderen App. (Bezugsquelle: M. WALLACH Nachf., Cassel). Bei Böden wurde eine bestimmte Menge des erigsauren, salzsauren — bei Ggw. von HCl empfiehlt es sich, um eine Einw. des Cl auf das Pt zu vermeiden, die HCl durch konz. HNO_3 zu vertreiben — salpetersauren Reaktionsausgusses auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand mit HNO_3 , D. 1,42, aufgenommen u. dann in dem betreffenden App. mit 4—7 Amp. u. 8—16 Volt 6—16 Stdn. bis zur schwachen Gelbfärbung der Lsg. elektrolysiert. Von Cerealien, Gemüse etc. werden 10 g mit 10—15 ccm konz. HNO_3 bei 5 bis 7 Amp. 6—7 Stdn. behandelt; von Wein, Bier etc. werden 100—200 ccm zur Sirupdicke auf dem Wasserbade eingedampft, mit 10—15 ccm rauch. HNO_3 einige Zeit erhitzt, dann mit HNO_3 , D. 1,42, aufgenommen u. zunächst mit 3—5 Amp., dann mit 6—8 Amp. behandelt. Besondere Aufmerksamkeit ist hierbei der Zerstörung von Oxalsäure zu widmen, da diese der elektrolytischen Oxydation leicht widersteht. Zur Zers. von 5 g kristallisierter Oxalsäure waren etwa 4 Stdn. erforderlich. Das Ende der Oxydation ersieht man daran, daß die Fl. keinen Schaum mehr gibt, fast farblos ist u. nach Unterbrechung des Stromes keine Gasentw. mehr zeigt. Superphosphate können direkt im App. zers. werden, während andere Dünger wegen der großen Schaumentw. zweckmäßig erst eine vorangehende Behandlung mit HNO_3 erfahren. Zur Zerstörung der organischen Substanz in s. B. 5 g Guano waren im allgemeinen 3 bis 4 Stdn. elektrolytischer Oxydation erforderlich. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 150 bis 155; VI. Intern. Kongreß f. angew. Chemie. Rom.)

ROTH-Cöthen.

P. Carles, *Bestimmung der Gesamtoxidsäure der Weinstene und Weinhefen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 333; C. 1907. I. 1705.) Um sicher zu sein, daß sämtliches Calciumtartrat in Kaliumditartrat überführt wird, hat man, im Gegensatz zu der bisherigen Arbeitsweise, nur nötig, die salzsaure Fl. in die Carbonatlösung einfließen zu lassen. Unter diesen Bedingungen entwickelt sich kaum CO_2 ; letzteres wird vielmehr von dem Carbonat gebunden und das Kalksalz durch das entstehende Dicarbonat sicher in Lsg. gehalten und weiterhin umgewandelt. Die nunmehr folgende Zers. des Dicarbonats erfordert 5 Minuten lang große Aufmerksamkeit, insofern als man bei langsam steigender Temperatur bis zum Kp. ununterbrochen rühren muß. Hierauf wird 20 Minuten lang gekocht und die Best. in üblicher Weise beendet. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 617—19. 20/6.)

DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Arrhenal (Natriummethylarsinat) und Atocyl (Natriumarsinat): Reaktionen und Bestimmung*. (Vgl. BOUGAULT, Journ. Pharm. et Chim. [6] 17. 97; C. 1903. I. 539 und AUGER C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1705; C. 1904. II. 415.) Das durch Auflösen von 20 g Natriumhypophosphit in 20 ccm W., Versetzen der Lsg. mit 200 ccm HCl , D. 1,17, und Abgießen der klaren Fl., vom ausgeschie-

denen NaCl bereitete Reagens erhält eine weit größere Empfindlichkeit, wenn man zu dem Gemisch der zu prüfenden Fl. und des Reagenses 1–2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung hinzusetzt. Unter diesen Umständen kann man die Rk. in der Kälte anstellen und erhält mit $\frac{1}{100}$ mg As_2O_3 bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine deutliche Färbung, bzw. mit $\frac{1}{100}$ mg Natriumkakodylat nach 5 Minuten einen deutlichen Kakodylgeruch.

Arrhenal gibt unter den gleichen Bedingungen in der Kälte einen schwarzen Nd. (in Ggw. von nur $\frac{1}{100}$ mg eine an gefüllten 8 erinnernde Trübung) von Methylarsenik, der durch HNO_3 , Hypochlorit, H_2O_2 und Jod zu Methylarsinsäure oxydiert wird. Nimmt man die Oxydation durch $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. vor, so kann man das Methylarsenik und damit das Arrhenal quantitativ nach folgender Gleichung bestimmen:



Man löst 0,15–0,20 g Arrhenal in 1–2 ccm W., gibt 15–20 ccm Reagens hinzu, läßt 12 Stunden stehen, verd. mit 15–20 ccm W., filtriert den Nd. von Methylarsenik ab, wäscht ihn mit W. aus, maceriert ihn samt Filter $\frac{1}{4}$ Stunde mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. und titriert den Jodüberschuß in üblicher Weise zurück.

Atoxyl gibt mit dem Reagens bei Abwesenheit von Jod langsam einen gelben Nd., in Mengen von 1 mg innerhalb 9 Stunden eine milchige Trübung, in Ggw. von etwas Jod rasch einen orangegelben Nd., in Mengen von $\frac{1}{100}$ mg innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde ein milchige Trübung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Nd. rasch braun, weiterhin schwarz und erhält dann größere Mengen freien Arsens. Ein mit H_2SO_4 anstatt mit HCl hergestelltes Reagens gibt die gleiche Fällung, bzw. Trübung (im Gegensatz zum Arrhenal, wo im letzteren Falle ein gelbes Öl anstatt des schwarzen Nd. entsteht). Der erwähnte gelbe Nd. dürfte die Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NAs}$, möglicherweise in polymerer Form, besitzen, da er mit den Oxydationsmitteln Anilarsinsäure liefert. Die Best. des Atoxyls vollzieht sich genau so, wie diejenige des Arrhenals, nur muß der Atoxyind. mit verd. HCl (3 + 1) ausgewaschen werden. Die anhaftende HCl stört die Umsetzung mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. nicht.

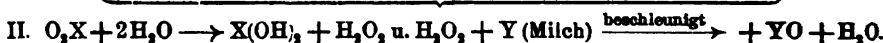
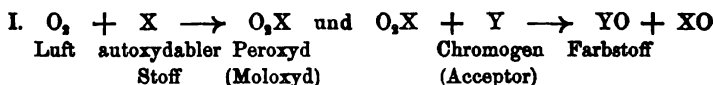
Nachweis des Atoxyls im Harn: Erhitzt man ein Gemisch von 5 ccm Harn, 10 ccm Reagens und 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. 30–45 Minuten im Wasserbade, so färbt sich die Fl. bei Ggw. von $\frac{1}{4}$ mg Atoxyl oder Arrhenal dunkelbraun, während sie im anderen Falle höchstens die Farbe eines n. Harns annimmt. Arsenige S. ruft in der gleichen Menge eine Rk. nicht hervor. — Zum scharfen Nachweis des Atoxyls im Harn dampft man 250 ccm des letzteren im Vakuum zur Extraktkonsistenz ein, nimmt den Rückstand in 10 ccm verd. HCl (3 + 1) wieder auf, setzt 30–40 ccm Reagens und 1–2 Tropfen Jodlag. hinzu, läßt 6 Stunden stehen, verd. mit 10 ccm W., filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit verd. HCl (3 + 1) aus, bringt ihn samt Filter in überschüssige Jodlag., sättigt die Fl. mit KHCO_3 , läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, filtriert, dampft das Filtrat auf 2–3 ccm ein und versetzt den Rückstand mit 10 ccm Reagens, ohne sich um den Chloridniederschlag zu kümmern. In Ggw. von 1 mg Atoxyl und weniger erscheint sofort nach dem Verschwinden des frei gewordenen Jods der charakteristische gelbe Nd., den man in der oben angegebenen Weise zur quantitativen Best. benutzen kann. Bei gleichzeitiger Gegenwart von arseniger S. oder Arsensäure im Harn wird der Nd. durch freies As mehr oder weniger braun gefärbt sein. Zur Trennung des Arsens vom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NAs}$ fällt man nach beendeter Jodtitration das in dieser Fl. nunmehr enthaltene Arseniat durch Magnesiamixtur. Das gleiche Verf. dient auch zur Trennung des Methylarseniks vom Arsen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 13–20. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

Thiery, *Verschiedene Reaktionen der beiden α - und β -Naphtholcampher mit Hilfe von Piperonal.* (Vergl. P. LEMAIRE, Dissert. Bordeaux 1903.) Vermischt

man 1 Tropfen Naphtholcampher mit 5 Tropfen einer 1%, ig. alkoh. Piperonal-lsg. und gibt zu diesem Gemisch 4 ccm reiner H_2SO_4 , so erhält man mit dem β -Naphtholcampher eine grünlichgelbe Färbung, mit dem α -Naphtholcampher eine dichroitische, rote, in dünner Schicht violett erscheinende Fl. Eine alkoh. Piperonal-lsg. gibt ferner mit Phenolcampher (LÉGER) eine rote, mit Salolcampher (3 Teile Salol, 2 Teile Campher) eine braune, mit Resorcindecampher (LÉGER) eine bläuliche, mit Thymolcampher (1 Teil Thymol, 1 Teil Campher), eine carminrote Färbung, mit Menthophenol (1 Teil Phenol, 3 Teile Menthol) eine orangegelbe Färbung mit violetten Streifen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 62—63. 18/7.) DÜSTERREICH.

Perey Waentig, *Die Peroxydasenreaktionen der Kuhmilch mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zum Nachweise stattgehabter Erhitzung der Milch.* Die sogen. ARNOLDsche u. STORCHsche Rkk. zum Nachweise stattgehabter Erhitzung der Milch zeigen den gleichen Rk.-Mechanismus. Sie beruhen auf der Beschleunigung eines Oxydationsvorganges zwischen einem Chromogen und einem Peroxyd durch eine der „frischen Milch“ zukommende Eigenschaft. Das das Chromogen der ARNOLDschen Probe enthaltende *Guajachars* weist die folgenden Besonderheiten auf: a) Es enthält einen autoxydablen Stoff, der in trockenem Zustande, besonders aber in Lsg. unter der Einw. des Lichtes an der Luft in ein Peroxyd übergeht, durch das einerseits eine langsame spontane Bläue des Chromogens bewirkt wird, das andererseits unter den Bedingungen der ARNOLDschen Probe wahrscheinlich zu H_2O_2 hydrolysierend auch ohne Zusatz dieses Stoffes beim Zusammenbringen der Harn-lsg. mit frischer Milch die Rk. veranlaßt. — b) Das entstehende Peroxyd ist, da es mit dem Chromogen reagiert, unbeständig. — c) Desgleichen ist der entstehende Farbstoff, das Guajachblau, in Lsg., besonders unter den Bedingungen der ARNOLDschen Probe, sehr unbeständig. — Unter Annahme der ENGLERSchen Moloxydtheorie finden die beschriebenen Vorgänge demnach folgenden schematischen Ausdruck:



Träger jener beschleunigenden Eigenschaft der Milch ist ein im Serum gelöster und aus diesem in völlig trockenem Zustande gewinnbarer Stoff, dessen Funktion von der Lebenstätigkeit der Bakterienflora der Milch unabhängig ist. Unbeschadet der Fähigkeit, Peroxyd zu aktivieren, ist dieser Stoff H_2O_2 -empfindlich. Der einfachste Ausdruck für diese Eigenschaft ist das Schema: Peroxydase + $H_2O_2 \longrightarrow$ inaktive Peroxydase. Zu der Annahme einer solchen Nebenrk. führen: 1. Die Beobachtung über die Veränderung des Verlaufes der Peroxydaserkk. bei wachsendem H_2O_2 -Zusatz, aus der sich Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeit und für die größte Bläueintensität bei bestimmten (ziemlich geringen) H_2O_2 -Zusätzen ergeben. — 2. Die Tatsache, daß die H_2O_2 -Empfindlichkeit stark von der Temperatur abhängig ist, derart, daß Einw. geringer Mengen von H_2O_2 während weniger Minuten bei 50° Vernichtung der Peroxydase zur Folge hat, bei 3° jedoch sehr beträchtliche Mengen H_2O_2 mit der Peroxydase zusammengebracht werden können, ohne sie zu schwächen. — 3. Die Tatsache, daß die H_2O_2 -Empfindlichkeit der Peroxydase in keinem Zusammenhange steht mit den katalytischen u. reduzierenden Eigenschaften der Milch.

Als praktische Folgerungen aus diesen Ergebnissen läßt sich teils in Bestätigung der Mitteilung anderer Autoren, teils in Erweiterung derselben folgendes anführen:

Die *Guajack.* sollte immer unter Verwendung von H_2O_2 angestellt werden; dann ist sie, falls andere Oxydationsmittel, die das Guajacharz rasch zu bläuen vermögen, ausgeschlossen sind, wie die DUPOUY-STORCHschen Reagensien (Journ. Pharm. et Chim. [6] 5. 597; Rev. intern. des falsific. 10. 126; C. 1907. I. 1252; II. 813) als Mittel zum Nachweis einer Peroxydase zu betrachten. Ob es zweckmäßig ist, die *Guajack.* zur Ermittlung anderer Oxydationsfermente, z. B. der sogen. „Oxydasen“, zu verwenden, scheint nach den gemachten Erfahrungen verneint werden zu müssen, und es verdient jedes andere Reagens den Vorzug, bei dem die Ggw. eines Peroxyds mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Für die praktische Frage der Milchunters. ergibt sich, daß zur Erzielung der größten Empfindlichkeit der Rk. mit dem Zusatz von H_2O_2 , über den sich bestimmte Angaben nicht machen lassen, außerordentlich vorsichtig umzugehen ist, da die optimale Menge von der Peroxydasenmenge einerseits und von dem Zustand der Guajactinktur andererseits abhängt. Dies ist besonders für die Unters. von Mischungen pasteurisierter und roher Milch beachtenswert, in denen der Gehalt an Peroxydase sehr gering ist. Der negative Ausfall der unter den notwendigen Vorsichtsmaßregeln angestellten Rk. bedeutet aber stets die Zerstörung eines integrierenden Bestandteiles der Kuhmilch: der Peroxydase. Diese Zerstörung kann jedoch nicht nur durch reine Temperaturwrg., sondern auch durch Wrg. geringer H_2O_2 -Mengen bei Temperaturen hervorgerufen werden, die einerseits weit unter der für eine Pasteurisierung geforderten Temperatur (mindestens 65°), andererseits weit unter der Vernichtungstemperatur der Peroxydase durch reine Wärmewrg. liegt. Da das H_2O_2 alsbald aus der Milch verschwindet, so kann durch den negativen Ausfall der Peroxydaserkk. bei so behandelter Milch Erhitzung auf 75–80° vorge-
täuscht werden. In solchen Fällen kann die SCHARDINGERSche Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 5. 1113; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 50. 97; 52. 161; C. 1903. I. 96; 1905. II. 58; 1906. I. 772) und die RUBNERSche Rk. (Hygien. Rdsch. 5. 1021; C. 1906. I. 273) orientierende Dienste leisten. Bei Einw. großer H_2O_2 -Mengen in der Kälte und Wärme (Buddeisieren, BEHRINGS Perhydraseverf.) wird auch die SCHARDINGERSche Rk. unbrauchbar, und man wird bei positivem Ausfall der RUBNERSchen Rk. an der Schwächung oder Vernichtung der Katalasefunktion derartige Behandlung erkennen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Katalaseeigenschaft der Milch keine eindeutige Ursache hat. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 464–506. August.)
PROSKAUER.

Percy Waentig, *Literaturübersicht, betreffend die Veränderungen der Kuhmilch beim Erhitzen.* Als Anhang zur vorstehenden Arbeit liefert Vf. eine erschöpfende Übersicht der in der Literatur vorhandenen Arbeiten über die hier in Rede stehende Frage. Es werden darin behandelt die anorganischen Bestandteile, Fett, Milchsucker, Gase, Eiweiß, Geschmack, Verdaulichkeit u. Nährwert, Fermente und Mikroorganismen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 507–35. August.) PROSKAUER.

G. Popp, *Erfahrungen mit dem biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahren bei Wurstuntersuchungen.* Die Best. der Jodzahl des intramuskulären Fettes und des Glykogens läßt nur ausnahmsweise Pferdefleisch erkennen und führt namentlich nicht in Mischungen von solchem mit anderen Fleischarten zum Ziele. Das biologische Verf. ist dagegen ein sicheres Mittel, um in ungekochtem und ungepökeltem Fleische oder in Fleischgemischen die Art desselben festzustellen. Vf. hat das von UHLENHUT (Das biologische Verfahren etc., Jena 1905) ausgearbeitete Verf. in zahlreichen Fällen angewandt und als durchaus bewährt gefunden. Es ist wichtig, daß aus der Wurst ein genügend genügende Eiweißlg. hergestellt wird. Zu dem Zwecke empfiehlt es sich, die ausgelesenen Muskelfleischstückchen zu

nächst durch $\bar{A}$. zu entfetten und sie dann nach Abdunstung des $\bar{A}$. mit physiologischer NaCl-Lsg. im Verhältnisse 1 Teil Fleisch : 20 Teilen dieser Lsg. anzusiechen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 33—35. 15/7. [10/5.*] Frankfurt a. M.)
RÖHLE.

Carlo Montanari, *Bestimmung des Fettes in Futtermitteln mittels Tetrachlorkohlenstoff*. Bereits BRYANT (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 568; C. 1904. II. 263) hat die Anwendung von CCl_4 zur Fettextraktion empfohlen. Auch Vf. fand bei der vergleichenden Extraktion von Leinkuchen, Heu und dergl. mit $\bar{A}$., bzw. mit CCl_4 und Best. der VZ. des extrahierten Fettes den theoretischen nähere Zahlen mit CCl_4 . Ein näheres Studium der einzelnen Bestandteile der extrahierten Fette ist noch erforderlich, wozu CCl_4 als Lösungsmittel gute Dienste tun wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 171—76. [15/8. 1906.] Rom. K. agrikulturnchem. Vers.-Stat.)
ROTH-Cöthen.

Ferdinand Jean, *Prüfung der neuen Verfahren für die Buttersanalyse und der Vorschriften für die Untersuchung*. Vf. hat die Verf. von WIJSMAN und REIJT (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 267; C. 1906. I. 1294), BELLIERE (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 412; C. 1907. I. 135), ROBIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 512; C. 1906. II. 1691), MUNTZ und COUDON (Les Corps Gras industriels 30. 307 u. 31. 2; C. 1904. II. 1345) und von MOUGNAUD, das auf der Best. der 5 g Butter entsprechenden flüchtigen, in W. unl. SS. beruht, nachgeprüft und gefunden, daß sie geeignet sind, Verfälschungen von Butter mit anderen Fetten, insbesondere mit Cocosfett, nachzuweisen. Es ist nicht angängig, bei der Unters. von Butter nur ein Verf. anzuwenden, sondern es ist nötig, je nach Lage des Falles andere Verf. mit heranzuziehen, wodurch wertvolle Merkmale für die Art und die Menge eines Fremdfettes in Butter gewonnen werden können.

Die neuen Vorschriften, die auf Grund des Gesetzes über den Betrug beim Warenhandel und die Verfälschung von Lebensmitteln vom 1/8. 1905 erlassen worden sind, machen bei der Unters. von Butter die Best. des W., der VZ., sowie der REICHERT-MEISSL-Zahl (nach LEFFMANN und BEAM), der flüchtigen unl. SS. (MOUGNAUD), der l. SS. (PLANCHON) u. der CRISMERSchen Zahl (Bull. Soc. Chim. Belgique 18. 18; C. 1904. I. 1479 u. 1907. I. 1810), sowie die Prüfung auf Konservierungsmittel zur Pflicht. Diese Vorschriften sind unzureichend, da die hiermit vorgeschriebenen Verf. sumeist nicht mit Sicherheit eine Verfälschung von Butter erkennen lassen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 253—63. 30/6.)
RÖHLE.

Ed. Polenske, *Über den Nachweis einiger tierischer Fette in Gemischen mit anderen tierischen Fetten*. Nach den bisherigen Literaturangaben ist die *Kristallisationsmethode* für den Nachweis von geringeren Mengen Talg im Schweinefett nicht sicher. Im Gesundheitsamte sind daher nach verschiedenen Richtungen hin Vers. zur Klärung dieser Frage angestellt worden, die zu dem in vorliegender Arbeit beschriebenen Verf. führten. Demselben liegt die Beobachtung zugrunde, daß die Temperaturdifferenz zwischen F. und E. („Differenzzahl“ oder „DZ.“) bei den Fetten verschiedener Tierarten nicht gleich groß ist, aber für das Fett einer Tierart eine ziemlich konstante Größe besitzt. Als F. wurde diejenige Temperatur gewählt, bei der unter den unten angegebenen Vorsichtsmaßregeln des Erhitzens das in der Capillare befindliche Fett völlig klar erscheint, als E. die Temperatur, bei der das geschmolzene Fett einen bestimmten Trübungsgrad erlangt hat. Die Veranlassung zur Ausarbeitung des Verf. gab eine Unters. aus dem Ausland eingeführter gesalzener Därme. Es sollte festgestellt werden, ob die Därme vom Rind oder Schwein abstammten, nachdem die anatomische Prüfung keine sichere Unterscheidung herbeigeführt hatte. Das extrahierte Fett war schmalzartig, besaß eine

Refraktometersahl 49, Jodzahl 49, F. 41,2°, E. 28,4°, DZ. 12,8°. Durch Salsung wird, wie Vers. erwiesen, Darmfett nicht verändert.

Das zu den Bestst. zu verwendende Fett muß völlig klar und wasserfrei sein, was durch Erhitzen von 20—25 ccm des filtrierten klaren Fettes in einem Reagierglase $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Glycerinbade auf 102—103° zu erreichen ist; während dieser Zeit wird durch das Fett ein langsamer, sorgfältig getrockneter CO₂-Strom geleitet. Die zur Aufnahme des Fettes dienenden U-förmigen Capillaren sollen einen Durchmesser von nicht weniger als 1,4 und nicht mehr als 1,5 mm haben; sie werden aus leicht schmelzbarem Glasrohr von etwa 1 mm Wandstärke u. 1,2 mm lichter Weite hergestellt. Die zu schmelzende Fettschicht soll in beiden Schenkeln gleiche Höhe haben und eine Gesamtlänge von etwa 2 cm besitzen. Das Schmelzrohr mit dem Fett muß 22—24 Stunden, in Blechbüchsen eingeschlossen, unmittelbar auf Eis aufbewahrt gewesen sein; erst dann wird F. u. E. bestimmt. Zu jeder Best. dienen gleichzeitig 2 sorgfältig gereinigte Capillaren, die an einem in $\frac{1}{2}$ Grade geteilten ANSCHÜTZschen Thermometer (von +10 bis +80° reichend) befestigt sind. Zur Kontrolle verwendet man Capillaren, die mit hellfarbigem, klarem Öle beschickt sind. Das in einem Becherglase von etwa 350 ccm Inhalt befindliche Bad besteht aus 300 ccm einer Mischung von 200 ccm Glycerin und 100 ccm W. und soll eine Anfangstemperatur von 20° haben. Die Hg-Kugel des Thermometers befindet sich in der Mitte des Bades, dessen Temperatur so geregelt wird, daß sie anfangs in 1 Minute um etwa 2°, später, wenn sie 5° unter F. des Fettes liegt, in 1 Minute nur etwa um $\frac{1}{4}$ ° steigt. Die Beobachtung erfolgt bei durchfallendem Lichte und gegen einen ungefähr 15 cm hinter dem Becherglase angebrachten dunklen Hintergrund. Die aus 6 Bestst. sich ergebende Durchschnittstemperatur ist als maßgebende anzusehen.

Der sur Best. von E. benutzte App. gleicht in seiner Gestalt dem BECKMANNschen App. zur Best. der Gefrierpunktniedrigung und besteht aus einem 20 cm hohen, 5 cm weiten Kühlgefäß, in dessen Deckelöffnung der mit abgerundetem Boden versehene Luftmantel aus 1 mm starkem Glase von 15 cm Höhe und 5 cm lichter Weite sitzt. In der Mitte des Luftmantels befindet sich das aus 1 mm starkem Glase bestehende Erstarrungsgefäß (17 cm hoch, von 1,8 cm lichter Weite), an dessen Außenseite, 1 cm oberhalb seines flachen Bodens, 2 geschwäzte, wagerechte Parallelstriche eingeritzt sind, die 2 mm lang, 0,5 mm breit u. 0,25 mm weit voneinander entfernt sind. 2,7 cm vom Boden entfernt befindet sich eine schwarze Marke, bis zu der das Fett einsuffüllen ist, und 2 mm oberhalb derselben beginnt eine kugelförmige Erweiterung des Gefäßes von 2,5 cm Durchmesser. Das Erstarrungsgefäß trägt ein Thermometer (in $\frac{1}{2}$ von +10 bis +50° und von da bis +70° in $\frac{1}{10}$ ° geteilt). Wenn sich der Hg-Behälter desselben zwischen den Parallelstrichen u. der Marke befindet, muß die Skala bis +50° noch unterhalb des Korkes sichtbar sein u. darf nicht über die Oberfläche des Wasserbades hinausragen. Der Rührer für das Fett ist aus starkem Nickeldraht hergestellt. Der Messingdeckel des äußeren Kühlgefäßes trägt noch eine Rolle für den Übertragungsfaden des Rührers, der durch einen Heißluftmotor bewegt werden kann. — Die Best. muß bei durchfallendem Tageslicht erfolgen, unter Verwendung eines weißen Hintergrundes. Das Erstarrungsgefäß wird bis zur Marke mit dem etwa 15° über seine FF. erwärmten Fett angefüllt. Der Rührer soll in 1 Minute 180—200mal gehoben werden. Sobald die Trübung des Fettes so weit vorgeschritten ist, daß die beiden Parallelstriche an der Hinterwand des Erstarrungsgefäßes nicht mehr als getrennt sich unterscheiden lassen, sondern verschwommen zusammenhängend erscheinen, wird die Temperatur abgelesen. Der Vers. ist mit einer Fettprobe dann nur einmal zu wiederholen, wenn beide Ergebnisse gleich ausfallen, oder sich nur Unterschiede bis zu 0,2° zeigen; sind letztere größer, dann ist von 3—4 Bestst. das Mittel

als E. anzusehen. Bei Wiederholung der Best. von E. ist das Fett im Entarrungsgefäß stets etwa 15° über seine FF. zu erhitzen.

DZ. für Rindertalg und Schweinefett beträgt 12,8—14,7, bzw. 19—21°. Das Verfahren gestattet schon den Nachweis von 15% Talg im Schmalze. Hierbei ist die niedrigste DZ. 19 des Schweineschmalzes maßgebend. Wird in der untersuchten Schmalzprobe eine kleinere DZ. als 18,5 gefunden, dann ist sie als gefälscht mit Talg oder anderen Fetten, die eine niedrigere DZ. als Schweineschmalz haben, anzusehen. — Für reines *Gänsechmalz* hat Vf. als obere Grenze DZ. zu 17° festgestellt, deren Erreichung u. Überschreitung auf eine Fälschung des Gänsechmalzes mit Schweineschmalz oder anderen Fetten mit höherer DZ., als Gänsechmalz besitz, zurückzuführen ist. E. ist bei Gänsechmalz bei einer Temperatur des Kühlwassers von 16°, bei Schweineschmalz von 18° u. bei Butter von 16° zu bestimmen. — *Reine Butter* besitzt DZ. zwischen 11,8—14,3°. Sollten sich diese Werte als richtig erweisen, so ist eine Butter mit Schweineschmalz oder anderen Fetten, die eine höhere DZ. als Butter haben, als gefälscht anzusehen, wenn in dem ursprünglichen Butterfette eine höhere DZ. als 14,6, oder in dem zur Kontrolle aus 75 Tln. dieses Butterfettes u. 25 Tln. Rindertalg hergestellten Gemisch eine höhere DZ. als 15 erhalten wird. Der zu dem Gemische zu verwendende Rindertalg muß F. von 49—49,7° und eine DZ. von 14,4—14,6 besitzen.

Außer beim Schweineschmalz ist vom Vf. nur noch in einem aus der Kolonie Togo herstammenden festen Pflanzenfette, der Sheabutter, das durch Auskochen mit W. aus den Samen von *Bassia Parkii* gewonnen wird, eine gleich hohe DZ. von 20 gefunden worden. In diesem Rohfett sind folgende Konstanten ermittelt worden:

Freie S.	Refr. bei 40°	RMZ.	u. BZ.	VZ.	Jodsahl	F.	E.	DZ.	Harzart. unverseifbare Subst.
46,37	54	1,9	0,43	177,3	49,0	45°	25°	20°	4,7%

Mischungen von Butter mit 10 und 20% Sheabutter ergaben DZ. von 15,4 und 17,1. (Arbb. Kais. Gesundheits-Amt 26. 444—63. August.) PROSKAUER.

Robert Cohn, *Die Aussalzung der Cocosfettsäuren, ein Mittel zum Nachweis von Cocosfett*. Die unvollständige Aussalzung der Cocosfett-, bzw. Palmkernölsäuren wird nach Vf. bedingt durch den ziemlich erheblichen Gehalt dieser Fette an Glyceriden der *Capron*-, *Capryl*- und *Caprinsäuren* entgegen den Angaben in BENEDIKT, Analyse der Fette und Wachstern, nach denen die Alkalisalze der Laurinsäure die Ursache der Nichtaussalbarkeit sein sollen. Nach Vf. sind die Seifen der *Laurin*-, *Myristin*-, *Palmitin*- und *Ölsäuren* verhältnismäßig leicht aussalbar; die Alkalisalze der *Buttersäuren* sind ebenfalls nicht aussalbar, auf Zusatz von HCl zu der mit HCl gesättigten Seifenlsg. entsteht aber keine Trübung, da die freigemachte Buttersäure in der wss. NaCl-Lsg. ll. ist. Zwischen Natron- und Kaliseifen waren in bezug auf die Aussalbarkeit keine Unterschiede zu bemerken. Die unvollständige Aussalbarkeit der Palmfett- und Cocosfettseifen verwendet Vf. nun zum Nachweis dieser Fette in tierischen und pflanzlichen Fetten wie Talg, Schmalz, Margarine, Kakaobutter, Sesamöl u. dgl. 5—6 g des geschmolzenen, klar filtrierten Fettes werden in einem 1/4 l-Kolben mit 10 ccm alkoh. KOH vom 70 Vol.-%, A. wie bei der Best. der REICHERT-MEISSLEschen Zahl verseift, der A. in sd. Wasserbade unter Einblasen von Luft vertrieben, die Seife in 100 ccm w. W. gel., nach dem Erkalten im Becherglase mit 100 ccm NaCl-Lsg. (400 g NaCl in 1 l) durchgeschüttelt; die abgeschiedenen Seifenmassen werden nach etwa 12—15 Minuten abgesaugt und das Filtrat (etwa 90 ccm) bei etwaiger Trübung nochmals abgesaugt. Nach nochmaligem Durchschütteln mit 100 ccm NaCl-Lsg. wird das klare Filtrat

mit 2 cem HCl, D. 1,12, versetzt. Die Zunahme der milchigen Trübung bei Ggw. von Cocos- oder Palmfett beobachtet man zweckmäßig auf einer schwarzen Unterlage oder in einem schmalen Becherglas von etwa 10 cm Höhe über einem beschriebenen weißen Blatt Papier. Bei reinem Cocosfett vermag man bereits nach einigen Minuten (bei Fetten mit 15% Cocosfett und weniger in etwa einer Stunde) nicht mehr die Schrift durch die Fl. hindurch zu lesen; nach einem Tage etwa klärt sich die Fl. wieder auf. Bei Mengen unter 10% Palmfettbeimischung geht man zweckmäßig von 10 g Fett bei der Unters. aus. Über den Nachweis von Palmfett in Butter behält sich Vf. weitere Mitteilungen vor. Die angegebene Methode versagt bei stark ransigen Fetten, die auch bei Abwesenheit von Palm- und Cocosfetten Trübung geben, und man hat wohl anzunehmen, daß allgemein bei dem Ransigwerden der Fette Capron-, Capryl- oder Caprinsäure in mehr oder minder großen Mengen entstehen, ja vielleicht einen Maßstab für den Ransigkeitsgrad eines Fettes abgeben können. — Die Aussalzungsmethode eignet sich auch zum Nachweis von Capron-, Capryl- und Caprinsäure im echten wie künstlichen *Önanthäther* (*Kognaköl*). (Chem.-Ztg. 31. 855—57. 31/8.; Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 308—11; Seifensieder-Ztg. 34. 896—97. 5/9. Berlin. Chem.-analyt. Lab.)

ROTH-Cöthen.

Ferdinand Jean und C. Frabot, *Notis über die Fällung der färbenden Substanzen der Rotweine und den Nachweis fremder Farbstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 748. 5/7. — C. 1907. I. 1157.)

FRANZ.

Th. W. Fresenius, *Über Essig und Essigessenz*. Unter Bezugnahme auf seine früheren Mitteilungen (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 121; C. 1905. II. 793) hierüber und auf einen Vortrag JONSCHERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 467; C. 1906. I. 606) bemerkt Vf., daß er es nicht für einwandfrei festgestellt hält, daß der Glycerinegehalt des Weines bei der Weinessiggärung nicht verschwindet, und daß die Forderung JONSCHERS (l. c.), daß ein mit 20% Wein hergestellter Weinessig nur 0,065% Glycerin zu enthalten brauche, insofern nicht analytisch nachgeprüft werden könne, als ein so geringer Wert fast der Fehlergrenze der Glycerinbest. gleichkomme und also kaum geeignet sei, bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen.

Auf Grund einer Arbeit ROTHENBACHS (Dtsch. Essigind. 10. 321), der in Essigessenz SO₂ nachgewiesen, aber deren Menge nicht näher bestimmt hatte, hat Vf. durch Verss. festgestellt, daß SO₂ in Essigessenz in der Tat vorhanden ist, und zwar in Mengen von 0—4 mg in 1 l, und zwar zum Teil an Aldehyd gebunden. Im fertigen Essig können dann höchstens 2,0—2,5 Zehntelmilligramme vorhanden sein. Die Folgerung ROTHENBACHS (l. c.), daß der Gehalt an SO₂ die konservierenden Eigenschaften verd. Essigessenz erhöhe und gesundheitschädlich wirken könne, ist somit in Anbetracht der geringfügigen Mengen SO₂, die hier in Frage kommen, hinfällig. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 199—203. 15/7. Wiesbaden.)

RÜHLE.

Kurt Teichert, *Über die Untersuchung und Beurteilung von Safran für milch-wirtschaftliche Zwecke*. In den Weichkäseereien des Allgäus ist das Färben des Käses mit Safran allgemein üblich. Die Prüfung des Safrans erstreckt sich auf die Best. der Farbstärke sowie des Feuchtigkeits- und Aschengehaltes. Erstere wird nach DOWZARD (Pharmaceutical Journ. 61. 443; C. 98. II. 1285) bestimmt. Ein Safran mit mindestens 50% Rohcarotin ist gut.

Die Unters. auf Feuchtigkeit zu 1/2 mit ausgeglühtem Sande gefüllt ist. Geht die Veraschung träge vor sich, so werden 5—10 Tropfen rauchender Salpetersäure zugefügt und die Nitate schließlich durch nochmaliges Glühen mit Oxalsäurepulver in Carbonate übergeführt. Eine Ver-

fälschung von Safranpulver mit Sandelholz ist u. Mk. zu erkennen, wenn 0,1 g des Pulvers 3 mal mit je 10 ccm W. ausgelautet werden. Safran erscheint dann farblos, Sandelholz rot. Safran soll keinen höheren Gehalt an Feuchtigkeit als 17%, und an Asche als 7% besitzen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 369—74. Augst. Memmingen. Milchwirtschaftl. Unters.-Anst. im Allgäu.) **HÜBL**

J. Abensour, Nachweis des Chinins. Die *Thalleiochininrk.* ist leichter und sicherer auszuführen, wenn sie in neutraler oder sehr schwach saurer alkoh. Lsg. angestellt, und der Farbstoff event. in etwas Chlf. gel. wird. Man versetzt etwa 10 ccm der Probe tropfenweise mit gesättigtem Bromwasser bis zum Verschwinden der Fluorescenz, verd. das Gemisch mit dem gleichen Vol. A. und gibt 1—2 Tropfen NH_3 hinzu. Event. nimmt man den entstandenen grünen Farbstoff in etwas Chlf. auf. Wenn das Chinin in Form von Salz vorliegt, so löse man es in etwas A., ersetze die Lsg. mit dem gleichen Vol. W. und verfähre weiter wie oben. Um sehr geringe Spuren von Chinin, z. B. 1 mg in 1 l W., nachzuweisen, benutze man die *Erythrochininrk.*, indem man zu 10 ccm der schwach sauren wss. Lsg. je ein Tropfen halbgesättigten Bromwassers, 10%ig. Ferrocyankaliumlsg. und 10%ig. NH_3 hinzusetzt und die Fl. mit Chlf. schüttelt. Letzteres färbt sich rosa bis rot. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 25—26. 1/7.) **DÜSTERREIN.**

Anthony Mc Gill, Untersuchung von Terpentinöl. **WORSTALL** hat gefunden, daß die Best. der Jodsahl nach **HÜBL**s Methode am geeignetsten ist, einen Zusatz von Holsterpentinöl zu *Terpentinöl* zu entdecken (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 302. C. 1904. I. 1676). Da in den meisten amerikanischen Laboratorien die **HÜBL**sche Lsg. durch die **HANUŠ**sche verdrängt worden ist, so versuchte Vf., ob beide Lsg. bei der Unters. von Terpentinöl gleiche Resultate liefern. Er fand, daß das nicht der Fall u. daß die **HÜBL**sche Methode der **HANUŠ**schen vorzuziehen ist; verfährt man nach letzterer, so kann die Jodsahl 200 schon als Anzeichen für unverfälschtes Terpentinöl gelten. Terpentinöle, die niedrigere Jodsahlen geben als 370 (nach **HÜBL**), resp. 200 (nach **HANUŠ**), enthalten von den gewöhnlichen Verfälschungsmitteln.

Außerdem ermittelte Vf., daß das Brechungsvermögen unverfälschten Terpentinöles bei 20° etwa 1,47 ist, u. daß es durch die gebräuchlichen Verfälschungsmittel erniedrigt wird. Viel charakteristischere Zahlen werden erhalten, sowohl in bezug auf die Jodabsorption, als auch auf das Brechungsvermögen, wenn man Fraktionen in Menge von 25 Volumenprozenten bildet u. diese untersucht; die so erhaltenen Resultate im Verein mit den Angaben der Siedetemperatur genügen, um unverfälschtes Terpentinöl von Kunstprod., wie sie jetzt auf dem Markte sind, zu unterscheiden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 847—48. 15/8. [7/2.*] Toronto.) **HELL**

D. Holde und R. Rickmann, Über verharzte Produkte in Mineralölen. Nach mannigfachen Verss. verfahren Vf. zur Abscheidung harzartiger Stoffe aus Erdölen in der folgenden Weise: Das betreffende Öl (100 g) wurde unmittelbar mit 30—60 g feinpulveriger Tierkohle und (zwecks bequemen Eindringens des Lösungsmittels) mit mäßig feinkörnigem Kiessand innig gemischt und dann im Soxhletapp. in einer Filtrierhülse nacheinander mit leichtem Ben., Kp. bis 50°, schwerem Ben. D. 0,7, Ä., Bzl. und Chlf. extrahiert. Die öligen und harzigen Auszüge wurden dann in bezug auf physikalische Eigenschaften, Jodsahl und Elementaranalyse verglichen. Dabei ergab sich mit der Aufeinanderfolge der Extraktionsmittel in der angegebenen Reihenfolge ein allmähliches Aufsteigen der D. der Auszüge bis zu >1 , ein Ansteigen der Zähigkeit bis zur sähfesten Beschaffenheit, ein Abfallen des C- und vor allem des H-Gehaltes und eine allmähliche Zunahme der Jodsahl und

der Färbung des Extrakts in dem Maße, wie ihre Löslichkeit in den zuerst angewendeten Extraktionsmitteln geringer wird. Vf. kommen auf Grund ihrer Unterss. zu dem Schluß, daß man wohl imstande ist, fast alle in den Erdölen vorkommenden Harze und ihre verschiedensten physikalischen und chemischen Abstufungen unverändert durch neutrale Lösungs- und Fällungsmittel oder durch ein neutrales Aufsammlungsmittel, wie z. B. Tierkohle nahezu quantitativ abzuscheiden. Andererseits kann man verfolgen, wie sich die Harze und die Asphalte in den Ölen (ähnlich wohl auch der Naturasphalt) allmählich durch Einschiebung von O oder S oder von O und S in das Ölmolekül unter Abspaltung von C und unter starker Wegoxydation von H bilden. Auch können Verbb. von C und H, die nur S als drittes Element enthalten, in den harzigen Stoffen (nicht in den öligen Anteilen) der schweren Anteile vorhanden sein. Nach den Jodzahlen zu schließen, sind in den harzigen Erdöle auch stark ungesättigte Reste vorhanden, die zum Teil durch Einw. von S in gesättigte S-Verbb. umgewandelt sind. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 145—54. Abt. 6; Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Dänzig. 24/5. Abt. für Mineralölchemie.)

ROTH-Cöthen.

G. Popp, *Über den Nachweis flüssiger Brennmittel bei Brandstiftungen*. Finden sich noch Reste der fl. Brennstoffe, wie Petroleum, Bzn., Spiritus, Öle u. Fette, vor, so ist der Nachweis einfach. Liegen dagegen nur mehr oder weniger verkohlte Holz- oder Papierreste vor, so ist zu berücksichtigen, daß das Brandmittel durch die Flamme teilweise vergast und unverbrannt in die unversehrt gebliebenen Holz- oder Papierschichten getrieben wird. Durch Dest. solcher unverbrannter Teile mit Wasserdampf oder Ausziehen mit Ä. wird man dann in der Regel den Nachweis des Brandmittels oder von Bestandteilen desselben führen können. So gelang es Vf., aus äußerlich verkohlten Holzteilen Ölschmierer zu erhalten; nach dem Behandeln mit konz. H_2SO_4 zur Entfernung von Brandharzen und nochmaligem Ausziehen der M. mit Ä., erwies sich der Rückstand durch die Fluorescenz, den Geruch, die Unverseifbarkeit etc. als Mineralöl. Auf gleiche Weise gelang es, denaturierten Spiritus als Brandmittel nachzuweisen mit Hilfe der D. u. der Jodoformprobe einerseits und der Rk. auf Pyridin andererseits. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 14. 35—38. 15/7. [10/5.*] Frankfurt a. M.)

RÜHLE.

Technische Chemie.

Ries, *Münchener Kammeröfen*. Bei den vom Vf. konstruierten Öfen sind die Erfahrungen der *Leuchtgasindustrie* mit denen der Destillationskokerei verbunden. Es sind die Retorten ersetzt durch Vergasungskammern, von denen 3 zu einem Ofen vereinigt sind. Die Kammern sind nicht mehr in der Horizontale gelagert, sondern zur selbsttätigen Lagerung der Kohle und zum Herausgleiten des Koks geneigt gestellt. Die chemisch interessanten Versuchsergebnisse mit dem Ofen sind die folgenden: Gasausbeute aus Saarkohlen nahezu 33 cbm, oberer Heizwert von fast 5900 WE., Leuchtkraft von 11—12 HK., im Schnittbrenner bei 150 Litern Stundenverbrauch gemessen; Ausbeute an Nebenprodd. jener der Retortenvergasung gleich, in mancher Hinsicht quantitativ und qualitativ besser. Die Gasausbeute kann durch Einführung von Wasserdampf in den Kammern während der letzten Stunden der Vergasung noch erhöht werden. Koksbeute bei Saarkohlen ca. 67%, Kondensate, Teer und Gaswasser ca. 13,4% (6,1% Teer); Ausbeute an Ammoniak ist wesentlich erhöht, der Gehalt an Cyan vermindert. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 717—21. 3/8. München.)

BLOCH.

H. Bunte, *Untersuchung der Münchener Kammeröfen*. Vf. bespricht die erfolgreichen Verss. der letzten Jahre, bei der *Leuchtgasfabrikation* die Destillationsgefäße senkrecht zu stellen und die Destillationskammern auf einmal mit großen Mengen von Kohle zu beschicken, ohne daß Störungen eintreten, und erklärt die kontinuierliche Beschickung und Entgasung nicht für das Ziel der Zukunft der Gasfabrikation. — Bei der Prüfung der Münchener Kammeröfen ergaben 100 kg Kohle: 34,0 cbm Gas (= 31,02 cbm auf 0° und 760 mm berechnet), 67,88 kg bei ca. 300° getrockneten Koks, 6,19 kg Teer, 7,44 kg Gaswasser (13,63 kg Gesamtkondensat), 0,239 kg NH_3 . Die Bekohlung und Entleerung der Kammern erfolgt anstandslos; die Beschaffenheit und Menge des erzeugten Gases und der Nebenprodd. entspricht den heutigen Anforderungen; der Aufwand an Unterfeuerung ist ein normaler. Die Kammeröfen bedeuten eine wesentliche Verbesserung in der Erzeugung von Steinkohlengas im Großbetriebe, sowohl in technischer wie wirtschaftlicher und sozialer Beziehung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 721—28. 3/8. Karlsruhe. Lehr- u. Versuchsanstalt.)

BLOCH.

J. Bueb, *Vertikalöfen oder Kammeröfen?* Vf. hebt die Vorteile der Vertikalretortenöfen gegenüber den Kammeröfen hervor. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 728 bis 731. 3/8. Dessau.)

BLOCH.

H. Lührig, *Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Behebung*. Die durch frühere Beobachtungen von LÜHRIG und BECKER (Pharm. Zentralhalle 48. 137; C. 1907. I. 1287), LÜHRIG und BLASKY (Chem.-Ztg. 31. 255; C. 1907. I. 1466) und LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 13. 441; C. 1907. I. 1710) gewonnenen Anschauungen des Vfs. über die Ursachen dieser Verschlechterung sind durch geeignete Verss., über die berichtet wird, als den wirklichen Verhältnissen vollauf entsprechend erwiesen worden. Vi. erwähnt zunächst, daß die im September 1906 abermals eingetretene Überflutung des Wasserentnahmegeländes das Eintreten der gleichen Notlage wie im März 1906 im Gefolge hatte und somit zwingend die Richtigkeit seiner Anschauung bewies, daß das V. von MnSO_4 im Leitungswasser auf einem durch das Überflutungswasser bewirkten Auslaugenvorgang in durch die Senkung des Grundwasserspiegels trocken gelegten Bodenschichten beruhte. Das Überflutungswasser, welches etwa 5–6° kälter als das Grundwasser war, konnte sich, als es auf letzteres stieß, nicht mit diesem mischen, sondern lagerte sich darüber und gelangte erst nach Verdrängung des alten Wasservorrats in die Heberrohre; die durch das Überflutungswasser gelösten Salze dagegen drangen vermöge der Schwere ihrer Lag. schnell im Grundwasser ein; hieraus erklärt sich die in Breslau beobachtete Erscheinung, daß die durch eindringendes Überflutungswasser bedingte chemische Veränderung des Leitungswassers nicht gleichzeitig mit dem beobachteten Temperaturabfall eintrat, sondern daß dieser je nach der schnelleren oder langsameren Entnahme des W. erst kürzere oder längere Zeit nach jener sich bemerkbar machte.

Um diese Verhältnisse und die sekundäre B. der löslichen Fe- und Mn-Sulfate durch Verss. nachzuprüfen, hat Vf. würfelförmige Bodenproben von 30–40 cm Seitenlänge aus verschiedenen Tiefen und an verschiedenen Stellen des am meisten versauhten Geländes entnommen und diese der natürlichen Trocknung durch die Luft während 7½ Monaten ausgesetzt. Die frischen Proben enthielten alle nur Spuren l. Salze des Fe und Mn, die Humusstoffe enthaltenden Proben aber gaben nach dem Trocknen an W. viel freie Schwefelsäure, viel Sulfate des Fe als Oxyd und Oxydul und viel MnSO_4 ab. Am ergiebigsten erwies sich in der Beziehung eine Probe humosen Letten, und die Erfahrungen haben gezeigt, daß nur in solchen humushaltigen Schichten nach ihrer Trockenlegung die

J. Lewkowitsch, *Moderne Anschauungen über die Konstitution der Seife.* Nach historischer Darlegung der Entw. der chemischen Kenntnisse über die Seifen teilt Vf. Verss. mit, um zu beweisen, daß nach Zusatz einer gewissen Menge W. zu einer Seifenlg. nicht die gesamte Menge der Fettsäuren extrahiert werden kann, sondern ein Teil in Form von undissolzierter Seife zurückbleiben muß, indem sie durch das durch die Hydrolyse in Freiheit gesetzte Alkali vor weiterer Hydrolyse geschützt sei. Die Hydrolyse der Seifen ist also nie vollständig.

Ferner untersucht Vf. mit H. E. Clapham u. B. de Greiff wie weit die Verseifung mit der theoretisch erforderlichen Menge Alkali geht, und findet, daß nur 94% *Talg* und 86,14% *Saffloröl* verseift werden. Der Seifensieder kennt diese Verhältnisse und arbeitet deshalb mit einem Überschuß von Alkali. Des weiteren hat Vf. vergeblich versucht, Seifen von höherem Fettsäuregehalt als 63–64% im Seifenkessel darzustellen, so daß er das in der Seife vorhandene W. (ca. 31%) als Konstitutionswasser ansieht. Gegen diese Ansicht hat sich MERCKLEN (*Études sur la Constitution des Savons du Commerce. Marseille 1906*) gewandt. Vf. diskutiert die Ansichten MERCKLENS ausführlich, die mit seinen Erfahrungen z. T. nicht im Einklang stehen. Vf. weist darauf hin, daß die noch ganz empirische Fabrikations Operationen enthalte, die den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, der Phasenregel und der Kolloidchemie unterliegen. Bezüglich zahlreicher Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 20. 951–57. 7/6. [11/5.] London.)

LÖB.

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii. 4. Mitteilung.* (Vgl. Der Pflanser 2. 56; C. 1906. II. 640.) Es wird zuerst über die Fortsetzung der früheren Anzapfungsverss. berichtet, und swr über die Resultate der Querringmethode, der Zapfung in Längsstreifen und der wiederholten Anzapfung großer Flächen. Von den 9 Bäumen, die am Ende des Versuchsjahres noch keine 4 Jahre alt und in einer Meereshöhe von ca. 850 m gepflanzt waren, hat ein Baum innerhalb eines Jahres bei Anzapfung von Stamm u. Zweigen 481 g, ein anderer 440 g trockenen Kautschuk geliefert. Im Durchschnitt gaben die 9 Bäume 218 g trockenen Kautschuk. Die günstigsten Resultate ergaben die Zapfung in Querringen und die wiederholte Anzapfung in großen Flächen, die in der Praxis nicht anwendbar sind, weil sie zuviel Arbeit erfordern. Die bei *Hevea brasiliensis* allgemein angewandten Gewinnungsmethoden des Kautschuks führten nach Verss. des Vf. bei *Manihot Glaziovii* vorläufig nicht zu befriedigenden Resultaten. Der aus dem aufgefangenen Milchsaft erhaltene Kautschuk ist swr sehr rein und von guter Qualität, aber die Ausbeuten sind bedeutend geringer als bei der direkten Fällung am Baum. (*Der Pflanser* 3. 49–61. 23/3.) ALEXANDER.

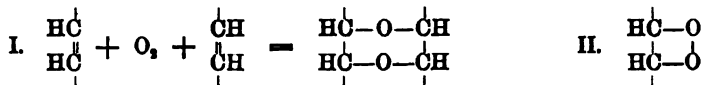
B. Dittmar, *Über die Vulkanisationsgeschwindigkeit, Reißfestigkeit und Oxydation verschiedener Kautschuksorten bei verschiedenem Atmosphärendruck.* An Vulkanisationsverss. mit verschiedenen Kautschuksorten zieht Vf. den Schluß, daß im allgemeinen eine Vulkanisation bei höherem Atmosphärendruck hinsichtlich der Zeit, der Elastizität, des Gehaltes an gebundenem Schwefel einer Vulkanisation bei niedrigem Atmosphärendruck vorzuziehen ist. Für einen höheren Atmosphärendruck ergibt sich nur der Nachteil, daß der ausvulkanisierte Kautschuk rascher u. leichter oxydiert, als bei Anwendung eines niedrigen Atmosphärendruckes. (*Chem.-Ztg.* 31. 638–39. Kautschuklab. Graz.) ALEXANDER.

George F. Richmond, *Philippinische Fasern und Faserstoffe: Ihr Anwendbarkeit für die Papierfabrikation.* Die Arbeit bespricht die Eigenschaften verschiedener philippinischer Hölzer (*Lanan, Cupang, Mayapis, Dita* und *Santol*) und ihr Verhalten gegen die bei der Papierfabrikation üblichen Chemikalien. Außer den Holz-

arten werden auch andere Faserstoffe besprochen. Die Arbeit geht dann auf die technischen Einzelheiten und die für die Papierfabrikation auf den Philippinen vorhandenen Vorbedingungen ein. (The Philippine Journal of Science 2. 81—112. Mai. Manila. Chem. Lab. Bureau of Science.)
POSENER.

C. Bartsch, *Chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere*. (Forts. von Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 52. 26; C. 1907. I. 1468). $MgCl_2$ übt auf die Festigkeitseigenschaften von Pergamentpapieren bei gewöhnlicher Temperatur keinen nennenswerten Einfluß aus, da selbst nach 15tägiger gelinder Erwärmung noch keine bemerkenswerte Festigkeitsabnahme stattfand. Bei höheren Wärmegraden werden $MgCl_2$ -haltige Pergamentpapiere im Gegensatz zu gewöhnlichen erheblich angegriffen, und zwar geht die Zerstörung um so schneller vor sich, je höher die Temperatur steigt. Bei Einw. von 100° werden die Papiere schon nach kurzer Zeit völlig mürbe und unbrauchbar. Bei längerem Lagern $MgCl_2$ -haltiger Pergamentpapiere ist es daher zweckmäßig, diese möglichst in kühlen Räumen aufzubewahren. Der Grund der Zerstörung der $MgCl_2$ -haltigen Papiere liegt in der Zers. des $MgCl_2$ in MgO und HCl . (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 101—4. Abt. 3. Papier- u. textiltechnische Prüfung).
ROTH-Cöthen.

W. Fahrion, *Zum Chemismus der Lederbildung*. Zu der Mitteilung NIERENSTEINS (S. 433) bemerkt Vf., daß er in einer früheren Arbeit (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 665; C. 1903. II. 534) den Vorgang der Trangerbung nicht nach der Formel (I) dargestellt, sondern angenommen habe, daß die ungesättigten Tranfettsäuren mit dem O der Luft Peroxyde (II.) bildeten, von denen ein Teil chemisch auf die Haut-



faser wirke. Die im Überschusse vorhandenen Peroxyde könnten dann etwa mit noch nicht oxydierten Molekülen der Fettsäuren chinhydronartige Doppelverbb. bilden, und es würde dann die Autoxydation nach der ersten Formel verlaufen. Die Ansicht NIERENSTEINS (a. a. O.), daß die Säemischgerbung der Formaldehydgerbung entspreche, ist durch den dort angegebenen Vers. nicht erwiesen, denn es handelt sich hierbei nicht um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine hydrolytische Spaltung, und außerdem kommen bei der Trangerbung ungesättigte Fettsäuren mit normaler Kette und keine aromatischen SS. wie die Zimtsäure in Betracht. (Chem.-Ztg. 31. 748—49. 27/7. Höchst a. M.).
RÜHLE.

Patente.

Kl. 121. Nr. 184564 vom 3/5. 1904. [27/6. 1907].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von festem Zinkhydrosulfid*. Das Verf. unterscheidet sich von den bisher bekannten dadurch, daß es kein besonderes Abscheidungsmittel zur Gewinnung des gemäß der Gleichung $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$ aus Zink u. schwefeliger S. gebildeten festem Zinkhydrosulfids benutzt, sondern dessen Abscheidung lediglich durch Einhaltung einer bestimmten Menge Wasser u. einer bestimmten Temperatur bewirkt. Danach arbeitet man so, daß unter Innehaltung einer Temperatur von ungefähr $45-50^\circ$ immer noch so viel W. zur Anwendung gelangt,

daß zunächst unter dem Einfluß der Reaktionswärme eine übersättigte Hydrosulfidlag. entsteht, die beim Erkalten zu einer festen Paste erstarrt, die sich durch Abpressen in einer Wasserstoff- oder sonstigen indifferenten Gasatmosphäre noch weiter entwässern läßt. Durch diese Arbeitsweise ist die Möglichkeit gegeben, leicht den Endpunkt der Rk. zu erkennen und infolgedessen zu vermeiden, daß schweflige S. in starkem Überschuß auf schon gebildetes Zinkhydrosulfid einwirkt, wodurch sich leicht Polythionsäuren bilden. Ferner können etwa angegriffenes Zink und Verunreinigungen des technischen Zinks von der zunächst entstehenden stark übersättigten Lsg. leicht getrennt werden.

Kl. 121. Nr. 186454 vom 19/8. 1905. [29./6. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, Vorrichtung zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens. Um, wie nötig, eine schnelle Abkühlung der dem Lichtbogen verlassenden Gase, ohne Anwendung von Kühlrohren, wie bisher, zu erzielen, ist unmittelbar über den zur Erzeugung des Lichtbogens angeordneten Elektroden auf einer Achse eine Anzahl gegeneinander isolierter, rechtwinklig zur Längsachse des Lichtbogens befestigter Platten aus geeignetem Material angeordnet, so daß der Lichtbogen zwischen diese Platten (*Rost*) hineingeblasen oder geragt wird. Ferner ist wesentlich, daß diese Achse drehbar oder in sonst geeigneter Weise beweglich angeordnet ist, so daß stets andere Stellen der Platten von dem Lichtbogen getroffen werden und die vorher getroffenen Plattenstellen sich wieder abkühlen können. Wie ohne weiteres ersichtlich ist, bietet diese Einrichtung vor den bisher angewandten Röhren wesentliche Vorteile (größere Einfachheit, Vermeidung der *Aureolenbildung* etc.).

Kl. 120. Nr. 187449 vom 30/7. 1905. [18/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180622 vom 6/5. 1905; vgl. C. 1907. I. 773.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Brompräparaten. Die hochmolekularen Monobromfettsäuren, wie *Brombehensäure* und *Bromstearinsäure*, die durch Einw. von Bromwasserstoff auf Eruka- und Ölsäure entstehen, sind ebenso wie die entsprechenden Jodverb. wegen ihrer geringen Haltbarkeit und des unangenehmen Geschmacks für die Verwendung als Heilmittel wenig geeignet. Dagegen bilden sie mit den alkalischen Erden beständige, geruchlose und geschmacklose Salze, die therapeutisch benutzt werden sollen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Überführung der aus Erukasäure darstellbaren *Monobrombehensäure* in *monobrombehensaures Calcium*, $(C_{22}H_{43}BrO_2)_2Ca$, das nach den Waschen mit A. und Trocknen im Vakuum ein farbloses, geschmackfreies Pulver darstellt, unl. in W. u. A.; ferner in *monobrombehensaures Strontium*, $(C_{22}H_{43}BrO_2)_2Sr$, farbloses, geschmackfreies Pulver, sowie in *monobrombehensaures Magnesium*. Ferner ist die Darst. von Salzen der *Monobrombehen-,* bzw. *-stearinsäure*, die aus *Bromidinsäure* oder *Elaidinsäure* durch Bromwasserstoffanlagerung entstehen, erwähnt.

Kl. 120. Nr. 187494 vom 14/6. 1905. [25/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172217 vom 20/4. 1905; vgl. C. 1906. II. 723.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats. Die Abänderung des durch Patent 172217 geschützten Verf. zur Darst. eines wl. Zinkformaldehydsulfoxylats besteht darin, daß man zur Abscheidung des Formaldehydsulfoxylats aus einer Formaldehydzinkhydrosulfidlag. diese in der Wärme mit Zinkoxydhydrat

oder Zinkcarbonat anstatt mit einem Alkali behandelt. Die B. des Zinksalzes erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



Kl. 12. Nr. 187593 vom 13/5. 1906. [31/7. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminosimtsäurealkaminestern*. Die Aminosimtsäureester der Alkamine kann man darstellen, indem man: a) die Nitrosimtsäureester der Alkamine der Reduktion unterwirft; b) Aminosimtsäuren und Alkamine mittels Salzsäure oder Schwefelsäure verestert; c) auf Aminoimtsäureester Alkamine in der Wärme einwirken läßt; d) Aminoimtsäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit sekundären Aminen behandelt. Die neuen Alkaminester sind wertvoll durch ihr hervorragendes Anästhesierungsvermögen, welches dasjenige der Aminobenzoesäurealkaminester mehrfach übertrifft.

p-Nitrosimtsäurediäthylaminoäthanoester, aus *p-Nitrosimtsäurechlorid* und *Diäthylaminoäthanol*, bildet rötlichgelbe Krystalle (aus Ä.), F. 44; Chlorhydrat: hellbräunliche Kryställchen, in W. ll. mit neutraler Reaktion. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht *p-Aminosimtsäurediäthylaminoäthanoester*, blaßgelbe Spieße (aus Bzl.) F. 89°. Dieser Ester wird auch erhalten aus *p-Aminosimtsäuremethylester* und *Diäthylaminoäthanol*, sowie aus *p-Nitrocinnamoylchloräthanol* (aus Nitrosimtsäurechlorid und Äthylenchlorhydrin) durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlsg. und Behandlung des entstehenden *p-Aminosimtsäurechloräthylesters* mit Diäthylamin. *m-Nitrosimtsäurediäthylaminoäthanoester*, aus *m-Nitrosimtsäurechlorid* und *Diäthylaminoäthanol* oder aus *m-Nitrosimtsäuremethylester* und *Diäthylaminoäthanol*, gibt ein Chlorhydrat, das aus A. in Blättchen, F. 165°, krystallisiert. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht *m-Aminosimtsäurediäthylaminoäthanoester*, ein Öl, dessen äther. Lsg. blau fluoresziert; das Chlorhydrat krystallisiert aus A.-Ä. in schwach gelblichen Blättchen, F. 143°, in W. all. — *m-Aminosimtsäurepiperidoäthanoester*, Nadeln (aus Bzl.) F. 94°; Chlorhydrat, Nadeln (aus A.) F. 172°, in W. all. — *o-Aminosimtsäurepiperidoäthanoester*, gelbe Blättchen, F. 75°; Chlorhydrat, F. 82°, in W. und in A. all. — *o-Aminosimtsäurediäthylaminoäthanoester*, gelbes Öl; Chlorhydrat all. — *p-Aminosimtsäurediäthylaminopropanoester*, gelbes Öl; Chlorhydrat all. — *p-Aminosimtsäurepiperidopropanoester*, weiße Blättchen (aus Ligroin) F. 122°; Chlorhydrat all. — *p-Aminosimtsäurepiperidoäthanoester*, Nadeln (aus A.) F. 126°; Chlorhydrat in W. ll., in A. wl.

Kl. 12. Nr. 187822 vom 1/11. 1905. [1/8. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff*. Das Verf. zur Darst. von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff besteht darin, daß man auf ungesättigte Fettsäuren unter möglichstem Ausschluß von W. Jodmetalle in Ggw. von solchen SS. oder Säuregemischen einwirken läßt, deren Acidität stärker als diejenige der einbasischen Fettsäuren ist. Man umgeht so auf einfache Weise die umständliche Herst. von gasförmigem Jodwasserstoff. Die so erhältlichen reinen Monojodfettsäuren bilden farblose oder gelbliche Öle oder leicht schm. feste Körper. Ihre Alkali- u. Ammoniumsalze sind weiße bis gelblichweiße, seifenähnliche Pulver. Sie sollen zu therapeutischen und kosmetischen Zwecken (Jodseife usw.) Verwendung finden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von Monojodbehensäure aus Erucaensäure, Jodnatrium, Lg. und Salzsäure, sowie von Jodstearinsäure aus Ölsäure, Jodkalium und Oxalsäure in Ggw.

von Bsl. — An Stelle der Jodalkalien lassen sich auch andere Jodmetalle verwenden, ebenso sind anstatt der Chlorwasserstoffsäure andere Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und für Oxalsäure andere organische SS, wie z. B. Weinsäure, Benzolsulfosäure usw. verwendbar.

Kl. 21a. Nr. 187734 vom 24/3. 1906. [17/6. 1907].

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Eisen-, Nickel- und Kobaltelektroden für elektrische Sammler*. Zur Herst. von Eisen-, Nickel- u. Kobaltelektroden für elektrische Sammler, wobei aus den betreffenden Metallen bestehende Bleche, Netze od. dgl. als Anoden elektrolytisch oxydiert werden, wird nun zur Erzeugung einer dichten Hydroxydschicht der zur elektrolytischen Oxydation verwendete *Elektrolyt* in Teigform oder gelatinisiert zur Anwendung gebracht. Das erstere erzielt man, indem man den im besonderen aus verd. *Alkalilauge* bestehenden Elektrolyt mit wl. Metallhydroxyden, z. B. *Ätskalk*, ansteift, letzteres, indem man ihn mit *Stärke* kocht. Außerdem erhält der Elektrolyt noch vorteilhaft u. gegebenenfalls einen Zusatz von *Ammoniak* oder *Hydroxylamin*, *Methylamin* od. dgl.

Kl. 21a. Nr. 187907 vom 16/9. 1906. [24/6. 1907].

F. Dohrmann, Bassum, *Verfahren zur Verbindung versinkter Eisenseile*. Um die einzelnen bei Herst. von *Blitzableitern* verwendeten *versinkten Eisenseile* miteinander zu verlöten, werden die Seile dicht durch die Wandung eines Hohlraumes von entgegengesetzten Seiten in das Innere eingeführt, so daß sie geradlinig aufeinanderstoßen. Darauf wird der Hohlraum mit fl. *Zink*, das über die Schmelztemperatur erhitzt ist, angefüllt; dabei erwärmt sich die Verbindungsstelle bis zur Schmelztemperatur des Zinks, u. es findet eine Verlötung der Berührungstellen der einzelnen Drähte statt.

Kl. 21a. Nr. 188008 vom 22/5. 1904. [24/6. 1907].

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung von elektrischen Widerstandskörpern aus amorphem oder krystallinischem Siliciumcarbid, Borcarbid oder Silicium*. Das Verf. besteht darin, daß dem genannten pulverförmigen Widerstandsmaterial *Borsäure* oder *natriumfreier Feldspat* beigemischt wird, worauf durch einen Brennprozeß bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwa 1200°) die einzelnen Krystalle so nahe aneinander gebracht werden, daß sie leiten.

Kl. 22a. Nr. 186655 vom 21/12. 1905. [24/6. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von beisenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffen*. In der britischen Patentschrift 7910A/1905, sind o-Oxyazofarbstoffe beschrieben, welche sich von dem *5-Nitro-2-aminophenol* ableiten. Wesentlich klarere und blauere Farbstoffe werden nun erhalten, wenn man an Stelle des erwähnten o-Aminophenolderivats das *4-Chlor-5-nitro-2-aminophenol* mit den Sulfosäuren der Naphthole, Aminonaphthole u. Diarynaphthaline kuppelt. Dieses bisher noch unbekannte Derivat des o-Aminophenols bildet sich bei der Nitrierung des 4-Chlor-2-aminophenols neben dem bekannten 6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol und stellt gelbe, in A. ll. Nadeln dar, welche sich von 200° ab dunkel färben u. gegen 225° unter Gasentwicklung schmelzen. Auch läßt sich das Prod., und zwar in einheitlicher Form, darstellen, wenn man von der von **URSON** (Amer. Chem. Journ. 32. 42) beschriebenen Äthenylverb. des 4-Chlor-2-aminophenols ausgeht, sie in üblicher Weise nitriert und das Nitroprodukt (F. 148—149°) durch Kochen mit verd. Mineralsäuren verseift.

Kl. 22b. Nr. 186526 vom 23/2. 1904. [3/7. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Alizarin. In außerordentlich einfacher und verhältnismäßig glatter Weise läßt sich nun Anthrachinon direkt in Alizarin überführen, wenn man dasselbe mit sehr konz., was. Alkali unter Zusatz oxydierender Körper erhitzt. Als solche hierzu geeignete Sauerstoff abgebende Verbb. eignen sich unter anderem chlor- u. salpetersaures Alkali, Natriumchromat etc. Selbst der Zusatz von nur schwach oxydierenden Körpern, wie Quecksilberoxyd oder Eisenoxyd, hat eine merkliche Steigerung der Ausbeute zur Folge, doch führen diese Substanzen nicht zu technisch besonders wichtigen Resultaten. Gegenüber dem bisherigen Verf. zur Darst. des Alizarins besitzt das neue den großen Vorteil, daß es die vorherige Umwandlung des Anthrachinons in seine Sulfosäure überflüssig macht; das entstehende Alizarin enthält keinerlei Nebenprodd., sondern ist von außerordentlicher Reinheit und liefert dementsprechend hervorragend schöne blautichige Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 186596 vom 13/4. 1906. [27/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Nach Angabe des Pat. 174 494 (vgl. C. 1906. II. 1296) besitzen die nach Pat. 175 067 (vgl. ebenda S. 1537) beschriebenen Körper die typischen Eigenschaften von Küpenfarbstoffen, indem sie z. B. aus alkalischem, hydrosulfithaltigem Bade Baumwolle in rötlichgelb bis gelb anfärben. Zu Farbstoffen, welche Baumwolle in rotstichigeren Tönen anfärben, gelangt man nun, wenn man die gemäß Pat. 175 067 erhältlichen Prodd. mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln, z. B. Sulfurylchlorid, behandelt. Die erhaltenen Prodd., die sich äußerlich kaum von den Ausgangsmaterialien unterscheiden, färben Baumwolle aus kirschrot gefärbten Küpen in lebhaften blauroten Tönen an, welche beim Waschen in leuchtendes orangerot übergehen. Die nach vorliegendem Verf. erhältlichen Verbb. sind von dem in Beispiel 10 des franz. Pat. 357 239 beschriebenen, aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl dargestellten Prod. verschieden. Dieses ist in der Nuance den nichtchlorierten Farbstoffen, die bei vorliegendem Verf. als Ausgangsmaterial verwendet werden, praktisch gleich. Das aus dem nach Beispiel 1—4 des Pat. 175 067 erhältlichen Prod. gewonnene Chlorierungsprod. läßt sich aus Nitrobenzol in braunroten Nadelchen krystallisieren und ist in W. und Alkalien unl., in Schwefelsäure (60° Bé.) tiefblau l., in Oleum (23%) trübe blau l., in Eg. h. schwer gelb l.

Kl. 22b. Nr. 186636 vom 11/7. 1906. [29/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Asinderivaten der Anthrachinonreihe. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die B. von Asinderivaten der Anthrachinonreihe (Indanthren) aus I-Aminoanthrachinon sich in äußerst leichter Weise bewerkstelligen läßt, wenn man 1-Aminoanthrachinon mit sauren Kondensationsmitteln in der Hitze behandelt. Es genügen auffallenderweise z. B. schon verd. SS., z. B. verd. Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfat, Phosphorsäure etc., um das Zusammentreten von zwei Anthrachinonmolekülen unter B. eines Asinringes zu ermöglichen. Man kann sowohl in offenen wie in geschlossenen Gefäßen arbeiten; ferner kann man die Kondensation bei Ggw. wie auch bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln ausführen. — Der so gewonnene Farbstoff kann nach Angabe des Pat. 135 407 (vgl. C. 1902. II. 1231) gereinigt werden u. stimmt dann in seinen Eigenschaften mit dem Farbstoff dieses Patentes überein. Das Verf. kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man das salzsaure 1-Aminoanthrachinon für sich erhitzt. Wendet man eine größere Menge Salzsäure an, so erhält man eine andere, in prächtigen, kupferglänzenden

Flittern krystallisierende Verb., welche unl. in Eg., Bal., A. etc. ist, kaum l. in sd. Nitrobenzol, Chinolin, Phenol, Naphthalin, Anilin etc.

Kl. 22b. Nr. 186637 vom 24/8. 1906. [29/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186636 vom 11/7. 1906; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Asinderivaten der Anthrachinonreihe. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpatentes hat sich ergeben, daß die B. von *Indanthren* auch in der Weise bewerkstelligt werden kann, daß man *1-Aminoanthrachinon* anstatt mit sauren Kondensationsmitteln (verd. SS. u. dgl.) wie nach dem Hauptpatent nun mit *Metallsalzen* in der Hitze behandelt, wie z. B. *Kupfersulfat*, *Kupferchlorid*, *Ferrisulfat*, *Eisenchlorid*, *Chromsulfat*, *Chromchlorid*, *Chromalaun*, *Mercurisulfat*, *Vanadiumtetrachlorid*, *Aluminiumsulfat*, *Aluminiumchlorid* (schon eine Lsg. von 30° B_é), *Mercurichlorid*, *Strontiumnitrat*, *Bariumnitrat*, *Kupferphosphat*, *Kupferpyrophosphat* etc. An Stelle eines einzigen Metallsalzes kann man auch Gemische zweier oder mehrerer verschiedener Metallsalze anwenden. Das Verf. besteht ganz allgemein darin, daß das *1-Aminoanthrachinon* mit dem betreffenden Metallsalz auf Temperaturen von 230—260° in geschlossenen Gefäßen erhitzt werden.

Kl. 29b. Nr. 186387 vom 14/9. 1904. [25/6. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. Das wesentliche dieses Verf. besteht darin, daß die Abscheidung des Fadens mittels *kons. Ätsalkalilösungen* erfolgt, in welche die aus kapillaren Öffnungen austretende *Kupferoxydammoniakcellulose* eingeführt wird. Der so gewonnene, durch große Elastizität vor den mittels SS. abgeschiedenen ausgezeichnete und aufgewickelte *Kupfercellulosefaden* wird dann noch durch SS. entkupfert und mit W. gewaschen und getrocknet; er zeichnet sich durch großen Glanz und Feinheit aus.

Kl. 42i. Nr. 186601 vom 29/3. 1906. [25/6. 1907].

Friedrich Schmalz, Offenbach a. M., Ölprüfvorrichtung. Das wesentliche dieses *Ölprüfers* ist, daß mehrere Ölprüfer nebeneinander angeordnet sind, wodurch man bei vollständig gleichmäßigem u. gemeinsamem Antrieb sehr leicht Vergleiche zwischen einem bekannten und einem neuen Schmiermittel anstellen vermag. Das Vergleichsresultat wird dadurch nicht nur mit größter Genauigkeit, sondern auch auf derselben Skala und daher übersichtlich und leicht erkenntlich angestellt.

Kl. 53a. Nr. 185786 vom 21/10. 1905. [6/6. 1907].

Homogenisiermaschinen Schröder, Berberich & Co., G. m. b. H., Lübeck, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstbutter u. dergl. Das Verf. zur Herst. von Kunstbutter u. dergl. besteht darin, daß zwecks ununterbrochener Herst. der Emulsion Milch u. entsprechend vorgewärmte Fettlegierung auf die mit großer Geschwindigkeit rotierenden Flügel eines Rührwerkes herabträufeln u. durch diese fein zerstäubt werden, so daß ein Schaum gebildet wird, der sich unter Einw. der ständig nachträufelnden Fl. nach u. nach zur Emulsion verdichtet, nach unten sinkt, besw. von den Flügeln des Rührwerkes nach unten gedrückt wird. Während dieses Vorganges wird in geeigneter Weise gekühlt oder erwärmt u. das gebildete Prod. unten in einer dem oberen Zufluß entsprechenden Menge abgelassen, um entweder nach Passieren eines gleichfalls gekühlten oder erwärmten Homogenisierapparates oder ohne denselben in bekannter Weise mit k. W. abgeschreckt und fertig gestellt zu werden. Die Vorrichtung besteht aus einer mit einem besonders gestalteten Rührwerk versehenen Kanne.

Kl. 53k. Nr. 184760 vom 11/1. 1905. [2/5. 1907].

Otto Volz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung konzentrierter Fruchtsäfte, besw. Fruchtextrakte*. Das Wesen dieses Verf. besteht darin, daß aus den Fruchtsäften zunächst das Aroma mittels der bekannten Lösungsmittel für Aromastoffe, wie Chlf., Ben., Bal., Tetrachlorkohlenstoff, Ä., Schwefelkohlenstoff, Amylacetat etc. extrahiert, und Fruchtsaft und Aromaextrakt vorteilhaft im Vakuum eingedickt, besw. abdestilliert werden, worauf beide Rückstände wieder miteinander vereinigt werden.

Kl. 53k. Nr. 186554 vom 19/9. 1905. [20/6. 1907].

B. Louis Kühn, Rixdorf, *Verfahren zur Herstellung von Marmelade*. Bei der Herstellung von Marmelade mit der Farbe, dem Geschmack und dem Aroma der frischen Früchte durch Einkochen im Vakuum werden die aus der Fruchtmasse verdampften und in das Destillat übergegangenen aromatischen Stoffe aus diesem durch Erhitzen verflüchtigt und in die im Vakuum befindliche, inzwischen abgekühlte Marmelade zurückgedrückt besw. zurückgesaugt.

Kl. 55b. Nr. 184991 vom 31/5. 1906. [2/5. 1907].

Rudolf Eichmann, Arnau i. B., *Verfahren zur Herstellung von Sulficellulose aus Holz*. Um das im Holz befindliche W. bereits mit schwefliger S. zu tränken, ehe es mit der Sulfidlauge in Berührung kommt, läßt man in den mit Holz in üblicher Weise gefüllten Kocher zunächst vorteilhaft gekühlte und getrocknete gasförmige schweflige S. von unten her, bis die ganze Luft verdrängt ist und dann erst dünne, schwächer als sonst gehaltene Sulfidlauge eintreten. Auch kann man die erforderliche gasförmige schweflige S. aus der Sulfidlauge selbst gewinnen, indem man dieselbe, während sie durch eine Pumpe von unten in den Kocher gedrückt wird, stark anwärmt. Die infolgedessen aus der Lauge entwickelte schweflige S. steigt im Kocher immer höher und durchdringt die entsprechenden Holzschichten, ehe sie mit der Lauge selbst in Berührung kommen. So behandeltes Holz erfordert zu seiner Aufschließung eine geringere Kochzeit; auch kann man saftreiches frisches Holz dazu benutzen.

Kl. 57b. Nr. 186153 vom 21/3. 1905. [22/6. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz bei Berlin, *Verfahren zum Umwandeln von nicht katalysierenden beziehungsweise bei der Katalyse nicht haltbaren Platinbildern in zur Katatypie verwendbare Originale*. Platinbilder, welche aus Silberbildern durch Behandlung mit einem Bade, welches Alkaliplatinchlorür und saure Rk. hervorrufoende Substanzen, event. Alkalichlorid und Härtungsmittel enthält, erhalten werden, katalysieren nicht; um dieselben dauernd katalysierend zu machen, werden sie nun vor ihrer Benutzung zur Katatypie getrennt oder gleichzeitig mit starken Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat (alkal. oder sauer), Cerisulfat, Chromsäure (Bichromat u. S.), Persulfat (alkal. oder sauer) und mit Ammoniak behandelt. Entsteht bei der Behandlung mit dem Oxydationsmittel ein Wasserstoffsuperoxyd stark katalysierender Nd., so muß dieser entfernt werden, was z. B. bei Anwendung von Permanganat mittels einer Lag. von Oxalsäure, der man eine Gelatine härtende Substanz, z. B. Alawn, zusetzen kann, bewirkt wird. Vor der Verwendung zur Katatypie ist es zweckmäßig, dem Tonungsbad ebenfalls einen Zusatz eines solchen Härtungsmittels, z. B. Chromalawn u. von Alkalichlorid zu geben.

Kl. 78a. Nr. 183183 vom 21/12. 1902. [10/4. 1907].

Robert Evers, Förde b. Grevenbrück, *Verfahren zur Herstellung von Sprengöl*. Um bei der kontinuierlichen Darst. von Nitroglycerin ständig ein möglichst

gleichmäßiges Nitrierprod. zu erhalten, wird nunmehr die Mischung der *Nitriersäure* mit dem *Glycerin* mittels *Streudüsen* derart bewirkt, daß die unter Druck stehende Nitriersäure das Glycerin ansaugt u. zum Betriebe der die Vermischung bewirkenden Streudüse dient.

Kl. 78. Nr. 183355 vom 27/10. 1905. [4/4. 1907].

Castroper Sicherheitssprengstoff-Akt.-Ges., Dortmund, Verfahren, Chlorat- und Perchloratsprengstoffe reaktionsfähiger zu machen. Zur Steigerung der oft trägen Reaktionsfähigkeit mancher *Chlorat-* und *Perchloratsprengstoffe* wird denselben nun *Kupferchlorür* zugesetzt, welches bewirkt, daß die Chlorate und Perchlorate ihren Sauerstoff leicht und vollständig abgeben. Eine ähnliche Wrkg. vermögen die bekannten Sprengstoffzusätze *Kupferoxyd* und *Cuprisalz* nicht hervorzubringen.

Kl. 78. Nr. 183400 vom 13/12. 1904. [5/4. 1907].

Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren zur Herstellung von Nitroglycerinsprengstoffen. Als ein kräftig wirkendes Mittel zur Verminderung der Gefrierbarkeit von *Nitroglycerin* und *Nitroglycerinsprengstoffen* hat sich das *Monochlordinitroglycerin* erwiesen; dasselbe kann als solches dem Nitroglycerin zugegeben werden oder man kann mit gleichem Erfolg ein Gemisch von *Monochlorhydrin* u. *Glycerin* nitrieren und das Prod. nach der Reinigung zur Sprengstoffdarstellung verwenden. Dabei wirkt der Zusatz des *Monochlordinitroglycerins* noch insofern förderlich, als dieses sich durch eine hohe Gelatinitierfähigkeit mit Kollodiumwolle auszeichnet.

Kl. 78. Nr. 183799 vom 7/10. 1902. [17/4. 1907.]

Sprengstoffwerke Glückauf, Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitsprengstoffes. Zur Erhöhung der *Wetter-* u. *Kohlenstaubeicherheit* eines aus *Ammoniaksalpeter*, *Dinitrobenzol* und *Curcuma* bestehenden *Sicherheitsprengstoffes* wird demselben nun ein Zusatz von *Kupferoxalat* gegeben.

Kl. 78. Nr. 185957 vom 17/7. 1906. [15/6. 1907].

Christian Emil Bichel, Hamburg, Verfahren zur Verdichtung schmelzbare explosiver Nitrokörper. Um eine möglichst hohe Dichte schmelzbarer explosiver Nitrokörper zu erzielen, was bei deren Verwendung in der Sprengtechnik (besonders als *Granaten*-, *Minen*- und *Torpedofüllung*) sehr erwünscht ist, werden nun die geschmolzenen Körper während des Erstarrens der Einw. von *Druckluft* ausgesetzt. — Schon durch Evacuieren gelingt es z. B., das kubische Gewicht von *Trinitrohol* von 1,54 auf 1,58 zu erhöhen. Bei Einw. von 2 Atm. Druckluft hingegen ergibt sich ein kubisches Gewicht von 1,6, und bei 3—4 Atm. ein solches von 1,62.

Kl. 78. Nr. 185958 vom 9/8. 1906. [15/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185957 vom 17/7. 1906; vgl. vorstehend.)

Christian Emil Bichel, Hamburg, Verfahren zur Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper. Es hat sich ergeben, daß eine noch weiter gehende Verdichtung der genannten Körper erzielt werden kann, wenn die geschmolzenen Nitrokörper während der Einw. von *Druckluft* oder *Preßgas* schnell abgekühlt werden, wobei die Schmelzkörper ein feineres kristallinisches Gefüge erhalten.

Kl. 80. Nr. 183133 vom 24/9. 1905. [2/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173066 vom 24/4. 1904; vgl. C. 1906. II. 1028.)

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid. Es hat sich ergeben, daß sich das Verf. des Haupt-

pat. swar langsamer aber billiger ausführen läßt, wenn man als *Einbettungsmasse* statt des teuren Silicium- oder Borecarbids die Stoffe, aus denen die Carbide erzeugt werden, nämlich ein *Gemisch von Kohle mit Sand oder mit Borsäure* verwendet. Wird Sand, besw. Borsäure im Überschuß angewendet, so erhält man daraus nebenbei die entsprechenden Carbide. Der dem neuen Verf. zugrundeliegende Vorgang ist an sich bei der Herst. metallischer Carbide im elektrischen Ofen bereits beobachtet worden.

Kl. 80b. Nr. 183134 vom 24/9. 1905. [2/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173066 vom 24/4. 1904; vgl. vorstehend.)

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borecarbid. Bei Ausführung des Verf. des Hauptpat. bedecken sich die Kohlen-, bezw. Carbidkörper leicht mit einer Kruste aus *Carborundumkristallen*, die man wieder abkratzen muß. Diese Krustenbildung soll nun dadurch vermieden werden, daß sich die Kohlenkörper in Hohlräumen befinden, die in einer *Silicium- oder borreichen M. ausgespart oder in bereits silicierten, bezw. borierten Körpern* gebildet sind.

Kl. 80b. Nr. 184555 vom 17/5. 1905. [7/5. 1907].

Ernst Stöffler, Zürich, Verfahren zur Herstellung kalksilicathaltiger Mörtel oder Preßmassen für Kalksandsteine. Zur Herst. *kalksilicathaltiger Mörtel oder Preßmassen für Kalksandsteine* durch Brennen u. nachheriges Löschen von *kieselsäurehaltigem Kalkstein*, in welchem die Kieselsäure (Quarz) im Überschuß ist, werden nun mit Vorteil solche künstliche oder natürliche lose, sandige Gemenge von Quarz und kohlen saurem Kalk (z. B. der mit *Muscheln durchsetzte Meersand*) verwendet, deren Quarzkörner so groß sind, daß beim Brennen die Oberfläche derselben nur soweit aufgeschlossen wird, daß beim Zubringen von W. kalksilicathaltiger Mörtel entsteht.

Kl. 80b. Nr. 185272 vom 29/9. 1904. [24/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162858 vom 15/8. 1903; vgl. C. 1905. II. 1212.)

Isolatoren-Fabrik „Pulvolit“, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen. Es hat sich ergeben, daß die *Ansteifungs- und Erhärtungsdauer* noch wesentlich herabgesetzt werden kann, wenn man der M. *Schwefel* zusetzt.

Kl. 80b. Nr. 185524 vom 19/8. 1905. [27/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162858 vom 15/8. 1903; vgl. I. Zus.-Pat. Nr. 185272 vorstehend.)

Isolatoren-Fabrik „Pulvolit“, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen. Das Verf. des Hauptpat. wird nun noch dahin verbessert, daß man den öligen und fettartigen Bindemitteln solche *Harze, harzartige Kunst- oder Abfallprodukte, harzartige Siccative u. dergl., oder Legg.* solcher zusetzt, welche in dem Bindemittelgemisch aus der Luft Sauerstoff aufnehmen und dadurch den Ansteifungsprozeß des feuchten, lockeren Pulvers beschleunigen, wobei die die *Sauerstoffaufnahme* befördernde Wirkung der Zusätze durch die lockere, pulverförmige Beschaffenheit der Mischung begünstigt wird.

Kl. 80b. Nr. 185534 vom 4/11. 1904. [4/6. 1907].

Heinrich Colloseus, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines ohne besondere Zuschläge gebrauchsfertigen Zements aus Hochofenschlacke. Das bekannte Verf. zur Herst. von Zement durch Behandeln *heißflüssiger Hochofenschlacke* mit alkal. Legg. wird nun dadurch verbessert, daß in die heißflüssige Schlacke, gegebenenfalls in

fein verteiltem Zustande, Legg. wasserlöslicher *Kalk*, *Aluminium-* oder *Magnesiumsalse* so eingetropfelt werden, daß das Lösungsmittel in Berührung mit der Schlacke vollständig verdampft.

Kl. 80b. Nr. 185684 vom 6/4. 1906. [6/6. 1907].

Rud. Heydemann, Berlin, *Verfahren zum Kalklösen mittels abgekühlten Wasserdampfes*. Um bei diesem bekannten Verf. die entstehende Überhitzung und Wärmever Verschwendung zu verhindern, wird nun der Dampf vor seiner Verwendung in besonderen, dem Kalklöschraum vorgeschalteten Kühlräumen, die nach Art der Wärmespeicher (Lufterhitzer) gebaut sind, abgekühlt; dabei können die einzelnen Kühlräume abwechselnd zur Abkühlung des Dampfes dienen u. dementsprechend auch einzeln mit dem Kalklöschraum in oder außer Verb. gesetzt werden.

Kl. 80b. Nr. 186069 vom 21/4. 1906. [17/6. 1907].

Thomas Matthieson Thom, Cheshunt, Engl., *Verfahren zur Herstellung künstlichen Marmors oder künstlicher Steine unter Anwendung von Luftverdünnung und Einwirkung von Kohlensäuregas auf calciumhydroxydhaltige Kunststeinsmassen*. An Stelle wie bisher unter Druck läßt man nun bei diesem bekannten Verf. die Einw. der Kohlensäure unter Aufrechterhaltung einer Luftverdünnung erfolgen.

Kl. 80b. Nr. 186110 vom 3/9. 1905. [5/6. 1907].

Vakuum-Preßgut-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Bau- und Isolierstoffen, insbesondere aus einem Gemenge von Asbest und einer Lösung von Hars o. dgl.* Das bekannte Verf. zur Herst. von Bau- und Isolierstoffen aus einem Gemenge von Asbest und einer Lsg. von Hars o. dgl. (*Copalspiritus* etc.) wird nun dahin verbessert, daß das in Formen gebrachte feuchte, plastische Gut während seiner Pressung gleichzeitig der Einw. von Hitze und Vakuum ausgesetzt wird; dabei kann zum Pressen ein sich selbsttätig nach Maßgabe des Schwindens der M. nachstellender, elastisch wirkender Druck verwendet werden. Auch kann noch eine Nachpressung zur Erzielung einer glatten Oberfläche des Preßgutes und zwecks leichten Herausnehmens derselben aus der Form nach stattgehabter Abkühlung erfolgen.

Kl. 80b. Nr. 186161 vom 3/3. 1905. [25/6. 1907].

Cöln-Müsener Bergwerks-Aktien-Verein, Kreutthal i. W., *Verfahren zur Herstellung von Mauersteinen, Röhren, Briketts etc. aus verkleinerten oder gemahlten Schlacken durch Härten der Formlinge mit Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen*. Das neue Verf. unterscheidet sich von dem bekannten dadurch, daß die aus angefeuchtetem Schlackepulver bestehenden Formlinge während ihrer Behandlung mit gespannter Kohlensäure oder solchen kohlensäurehaltigen Gasen, z. B. Abgasen der Kalköfen, Koksöfen, Kesselfeuerungen, Generatoren, sowie verbrannten und unverbrannten Hochofengasen nicht durch äußere Wärmewirkung beeinflusst werden, sondern daß diese Behandlung ausschließlich bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

Kl. 83a. Nr. 185189 vom 1/10. 1902. [21/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 124509 vom 4/4. 1900; vgl. frühere Zus.-Pat. 179985 u. 179086; C. 1907. I. 1476 u. 1906. II. 1741, desgl. Pat. 173630; C. 1906. II. 924.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Entwässerung (bzw. Entsäufung) von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen mit Hilfe des elektrischen Stromes*. Eine erhebliche Steigerung des Entwässerungseffektes wird nun erzielt, wenn man nicht nur nach Pat. 179985 die negative Elektrode erwärmt, sondern den Prozeß überhaupt in der Wärme, z. B. durch

ausführt, daß man die *elektromotische Trocknung* in einem mittelbar oder unmittelbar beheizten Trockenkasten vornimmt. — Das in Pat. 173630 beschriebene besondere ähnliche *Torftrockenverf.* ist im Patentanspruch und in der Patentschrift ausdrücklich als vom Gegenstande der Erfindung, besw. des Schutzes ausgenommen bezeichnet.

Kl. 85a. Nr. 182555 vom 8/8. 1905. [2/4. 1907].

American water purifying company, Philadelphia, V. St. A., *Apparat zum Destillieren von Wasser in hintereinander angeordneten Zellen.* Der App. ist ein Mehrkörperapp., bei welchem der von dem einen Körper abziehende Wasserdampf, ehe er als Heizmittel in den Heizkörper des nächsten Verdampfkörpers eintritt, eine solche Erhöhung seiner Temperatur erfährt, daß dieselbe nur um eine ganz bestimmte, in ihrer Größe beliebig festzusetzende geringe Differenz gegen jene des Heizdampfes des vorausgehenden Verdampfers zurücksteht, während sie jene des in den nachfolgenden Verdampfer eingeführten Dampfes gleichzeitig um dasselbe Differenzmaß übersteigt. Die Innehaltung dieser Temperaturen wird durch eine Anzahl zweckentsprechend angebrachter, auf bestimmten Druck eingestellter Ventile bewerkstelligt.

Kl. 85b. Nr. 183965 vom 15/12. 1905. [4/5. 1907].

A. L. G. Dehne, Halle (Saale), *Verfahren zur Herstellung eines schwimmenden Wasserreinigungsmittels aus kohlensaurem Baryt.* Das neue Wasserreinigungsmittel wird dadurch hergestellt, daß man den kohlensauren Baryt durch Ausfällung aus einer Barytlösung herstellt, der vorher ein mehlfines Pulver eines spez. leichteren, in Wasser unl. Zusatzstoffes, wie *Kork, Kohle, Schamotte, Asbest, Pflansfasern* u. dgl., beigemischt war, um auf diese Weise das Wasserreinigungsmittel, anstatt wie bisher durch Rühren, in dem zu reinigenden Wasser dauernd in der Schwebe und beide in dauernder inniger Berührung zu erhalten. Mit löslichem Wasserreinigungsmitteln imprägniertes Korkmetall, wie Soda, Chlorbarium u. dgl., hat man bereits in analoger Weise zur Wasserreinigung benutzt.

Kl. 89c. Nr. 185655 vom 29/1. 1905. [27/5. 1907].

R. Stutzer, Güstrow, *Verfahren zur Reinigung von heißgemachtem Zuckerrohsaft mit Kalk und Kieselgur.* Um eine vollkommene Fällung der *Eiweißstoffe* und gleichzeitig einen *filtrationsfähigen Saft* zu erzielen, wird die bekannte Reinigung mittels Kalk und Kieselgur in der nicht umkehrbaren Reihenfolge bewirkt, daß man dem h. (85°) Rohsaft zuerst rohe, unausgewaschene u. ungeglühte Kieselgur zusetzt, gut durchrührt und dann erst ohne vorherige Filtration Kalk zugibt. Auf diese Weise wird die Reinigung des Saftes mit nur ganz geringen Mengen des letzteren möglich.

Bibliographie.

- Brown, W. L., *Manual of Assaying Gold, Silver, etc.*** 12. edition. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 10,80.
- Fabre, C., *Traité encyclopédique de Photographie.*** Supplément IV. Paris 1907. gr. in-8. 414 pg. av. 151 figures. Mark 12.
- Traité encyclopédique de Photographie, 4 vols., et suppléments I—III.** 1889—1902. av. 2 planches et fig. Mark 72.
- Fernbach, R. L., *Glues and Gelatines.*** New-York 1907. 8. 208 pg. cloth. Mark 15.

- Filitz, F.**, Praktischer Leitfaden für Zinkhütten-Laboratorien. Kattowitz 1907. 12. mit 5 Figuren. kart. Mark 2.
- Gray, C. W.**, Electrical Method for the simultaneous Determination of Hydrogen, Carbon and Sulphur in Organic Compounds. Baltimore 1906. 8. 20 pg. with figures. Mark 1,50.
- Guerbet, M. E.**, Contribution à l'étude des Bacilles du groupe „Coli-Eberth“. Etude de la fermentation du glucose par un bacille du groupe „Paratyphique“. Rouen 1906. 8. 77 pg.
- Handbuch der Anorganischen Chemie.** Unter Mitwirkung von **AHRENS, DAWSON, KOPPEL, MIOLATI** u. a. herausgegeben von **E. Abegg**. (4 Bände.) Band III. Abteilung 3 (Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems). Leipzig 1907. gr. 8. XV u. 870 SS. mit 23 Figuren. Subskriptionspreis Mark 24.
- Bisher erschienen: Band II. Abteil. 2 (Elemente der 2. Gruppe des period. Systems). 1905. 709 SS. mit Fig. Subskriptionspreis Mark 22, Einzelpreis Mark 24. — Band III. Abteil. 1 (Elemente der 3. Gruppe des period. Systems). 1906. 476 SS. mit Fig. Subskriptionspreis Mark 15, Einzelpreis Mark 17. In Vorbereitung: Band II. Abteil. 1 (1. Gruppe des periodischen Systems).
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von **J. LIEBIG** und **H. KOPP**, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **J. Troeger**. Für 1900. Heft 7. Braunschweig 1907. gr. 8. 88. 1409—1648. Mark 10.
- Rossmässler, F. A.**, Chemie der gesamten Ölindustrie. Wien 1907. 8. mit 9 Figuren. Mark 3.
- Schmidt, J.**, Chemisches Praktikum. Teil II: Ausgewählte Kapitel aus der organischen u. Nahrungsmittel-Chemie. Breslau 1907. 8. 138 SS. mit 47 Figuren. Mark 1,80.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1901—7. Geb. Mark 3,50.
- Semmler, F. W.**, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Leipzig 1907. gr. 8. — Lieferung 14: S. 85—256 (v. Band IV). Subskriptionspreis Mark 7,50.
- Sheppard, S. E., and Mees, C. E. K.**, Investigations on the Theory of the Photographic Process. London 1907. 8. 352 pg. cloth. Mark 6,80.
- Stewart, A. W.**, Stereochemistry. London 1907. 8. 604 pg. bound. Mark 10,80.
- Stiepel, C.**, Gründzüge der allgemeinen Chemie und Technik der Untersuchung der Rohmaterialien und der Betriebskontrolle in Seifenfabrikation. Augsburg 1907. gr. 8. XII u. 237 SS. mit 50 Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Taylor, A. E.**, On Fermentation. (Chemical reactions of Fermentations; Fermentation of Carbohydrates, Monosaccharide, Fat; Proteolytic Ferments; etc.) Berkeley (Univ. of Calif. Publ.) 1907. roy. 8. 255 pg. Mark 8,50.
- Thiele, L.**, Die Fabrikation von Leim und Gelatine. Hannover 1907. 8. 158 SS. mit 44 Figuren. Mark 2,20.
- Tooh, M.**, Chemistry and Technology of Mixed Paints. London 1907. 8. 183 pg. bound. Mark 13.
- Wernsdörfer, P. H.**, Darstellung der verschiedenen Strahlungen, von der elektrischen Strahlung mit der größten Wellenlänge bis zu den ultravioletten Strahlen mit der kürzesten Wellenlänge. Schäftlarn 1906. 8. 76 SS. Mark 2,50.
- Wieler, A.**, Kaffee, Tee, Kakao und die übrigen narkotischen Aufgussgetränke. Leipzig 1907. 8. 105 SS. mit 1 Karte u. 24 Figuren. geb. Mark 1,25.

Schluss der Redaktion: den 9. September 1907.

Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger,

Gegründet 1864.

Darmstadt.

Gegründet 1864.

Trocken - Apparate für alle flüssigen, klebrigen, breiigen Materialien, in größten chemischen Fabriken (Farbenfabriken, Düngersfabriken etc.) in vielfachen Ausführungen mit überraschendem Erfolg arbeitend. Ferner:

Apparate zur Herst. von organ. Stickstoffdünger aus Abfällen von Leder, Filz, Wolle, Haare etc.

Probetrocknungen können jeders. im Besein d. verehrl. Interessent. in uns. Fabrik vorgenomm. werden.

Gegenstromkühler zur Abkühlung von Flüssigkeiten und Kondensation von Dämpfen, ebenfalls in chem. Fabriken viel zur Aufstellung gekommen und bestens bewährt.

Kupferschmiede und Apparatebau - Anstalt.

[158]

Kupferne Vacuum- u. Stärke-Converter, Destillier- u. Rectifizier-Apparate. Kupferne App. für chem. Fabriken u. Färbereien. Kupfer - Arbeiten f. alle sonst. Industriesweige. Kupfer-Schlangen u. Rohre.

Kostenanschläge auf Anfrage gratis und franko. — Feinste Referenzen. — Ingenieure behufs mündl.

Besprechung projektierter Einrichtungen stets kostenlos zur Verfügung der Interessenten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der **reinen Chemie.**

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. W. Staedel.

9 Jahrgänge: 1878—81 in 9 starken Bänden,
soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für 36 Mark.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguine

Beschreibung

der Hauptmethoden,
welche bei der Bestimmung
der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln

Kupferstich u. 21

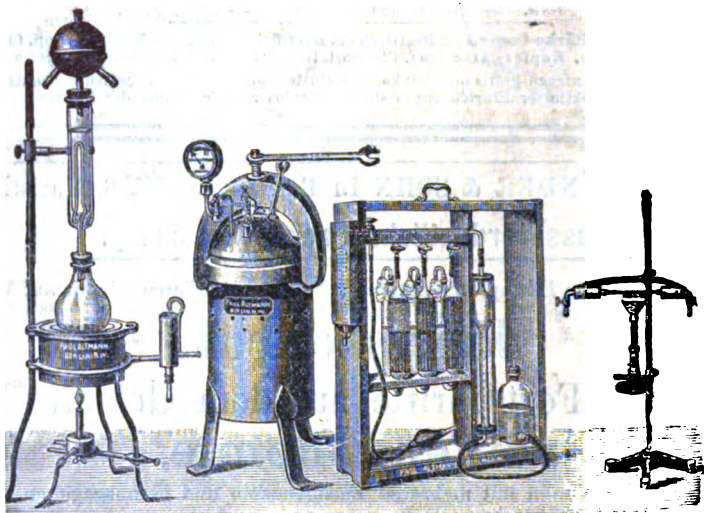
Textfig. 1898. 10 M.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



== Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Königliche Technische Hochschule Danzig.

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1907/08 finden v. 20. Sept. bis 23. Okt. statt. Beginn d. Vorlesungen Ende Okt. 1907. Das Progr. wird v. Geschäftssimmer 2207 Einsend. von 60 Pfg. einschl. Porto, in das Ausl. gegen 80 Pfg. versandt. Der Rektor.



[154]

Wir suchen zu kaufen:

Chemisches Centralblatt 1870—1906.

Gefälliges Angebot erbeten.

Oscar Rothacker, Buchhandlung.

[212] **Berlin, Friedrichstraße 105 B.**

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[190] **BERLIN SW. 61, Glitschierstr. 11**

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprotektion.

Braunstein bis 95% Flussspat, Witherit

und andere Bergprodukte in jeder Menge und Mählung empfehlen

Otto Minner & Co., Dampfmineralmahlwerke.

Arnstadt i. Th.

